ÜBER 1.3.5-TRIARYL-BICYCLO (3.1.0)HEXANOLE-(3) UND PENTAKOORDINIERTE ("NICHTKLASSISCHE") CARBONIUM IONEN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Chemie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Herbert Dahley

aus Burg/Spreewald

Berlin 1972

1973

ÜBER 1.3.5-TRIARYL-BICYCLO (3.1.0)HEXANOLE-(3) UND PENTAKOORDINIERTE ("NICHTKLASSISCHE") CARBONIUM IONEN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Chemie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Herbert Dahley

aus Burg/Spreewald

Berlin 1972

1. Gutachter: Prof. Dr. W. Broser

2. Gutachter: Prof. Dr. G. Manecke

Tag der mündlichen Prüfung:

6. FEB. 1973

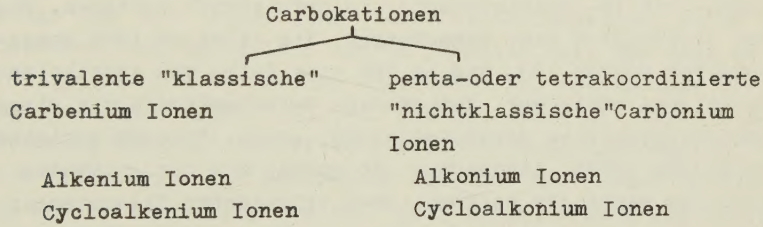
Inhaltsübersicht

		Seite
01	Nomenklatur von Carbokationen	5
1	Einleitung	6
2	Problemstellung	11
3	Synthese der Substanzen	14
3.1	Uebersicht	14
3.2	Synthese der 1.5-Diaryl-Bicyclo(3.1.0)-hexanone-(3)	16
3.3	Synthese der cis-und trans-1.3.5-Triaryl-Bicyclo(3.1.0)hexanole-(3)	18
4	Diskussion der ^{1}H-NMR-Spektren der dargestellten Verbindungen	21
4.1	cis-und trans-Isomerie beim 1.3.5-Triphenyl-Bicyclo(3.1.0)hexanol-(3)	21
4.1.1	Bestimmung der cis-trans-Konfiguration mit paramagnetischen Lanthanidenkomplexen	25
4.2	Indirekte Konfigurationszuordnung der 1.3.5-Triaryl-Bicyclo(3.1.0)hexanole-(3)	27
5	Eigenschaften der dargestellten 1.3.5-Triaryl-Bicyclo(3.1.0)hexanole-(3)	30
5.1	^{1}H-NMR-Tieftemperaturspektrum von cis-1.3.5-Triphenyl-Bicyclo(3.1.0)hexanol in FSO_3H-SbF_5-SO_2ClF-CH_2Cl_2	30
5.2	Elektronenspektren der cis-und trans-1.3.5-Triaryl-Bicyclo(3.1.0)hexanole in Lewis- und Protonensäuren	33
5.3	Leitfähigkeitsmessung an cis-1.3.5-Triphenyl-Bicyclo(3.1.0)hexanol in $BF_3(C_2H_5)_2O$-$CHCl_3$	37
5.3.1	Leitfähigkeit und Dissoziationskonstante	37
5.3.2	Meßmethodik und Meßdaten	39
6	Diskussion der Ergebnisse	43
6.1	^{1}H-NMR-Tieftemperaturspektren	43
6.2	Elektronenspektren	46

6.3 Leitfähigkeitsmessung 50
6.4 Schlußbemerkung 52
7 Experimenteller Teil 54
8 Zusammenfassung 65
9 Literaturverzeichnis 67

01 Nomenklatur von Carbokationen

In dieser Arbeit wird die kürzlich von G.A.OLAH (3) vorgeschlagene Nomenklatur verwandt, welche für die bisherige Bezeichnung "Carbonium Ionen" für alle Kationen von Kohlenstoffverbindungen den systematischen Namen "Carbokationen" setzt, in Analogie zur IUPAC-Nomenklatur für negative Kohlenstoffionen, den Carbanionen. Es wird ferner unterschieden zwischen trivalenten ("klassischen") Carbenium Ionen und den penta-oder tetrakoordinierten ("nichtklassischen") Carbonium Ionen mit den Stammverbindungen CH_3^+ bzw. CH_5^+. Der systematische Name z.B. für trivalente Alkyl-(Cycloalkyl-) Kationen wäre Alkenium Ionen (Cycloalkenium Ionen), während penta- oder tetrakoordinierte Alkyl-Kationen danach Alkonium (Cycloalkonium) Ionen hießen.



Die in der vorliegenden Arbeit diskutierten Carbokationen sind das "klassische" 3-Bicyclo(3.1.0)hexyl-Kation oder 3-Bicyclo (3.1.0)hexenium Ion (vgl.Abb.3a,S.9), sowie das "nichtklassische" Trishomocyclopropenyl-Kation (abgekürzt: THC-Kation) oder pentakoordinierte 1.3.5-Triscyclohexonium Ion (vgl.Abb.3b,S.9).

"Entartete Carbonium Ionen" (10) werden dem Nomenklaturvorschlag zufolge "Entartete Carbokationen" genannt, da sie Carbenium oder Carbonium Ionen im Gleichgewicht enthalten können.

1 Einleitung

Unter den reaktiven organischen Zwischenstoffen (intermediates) wie z.B. freie Radikale, Carbene oder Carbanionen spielen Carbokationen eine wichtige Rolle. Kinetische und stereochemische Untersuchungen sowie Produktanalysen an chemischen Reaktionen hatten zum indirekten Nachweis dieser instabilen und kurzlebigen Kohlenstoffionen geführt (1).

Obwohl einige hochstabilisierte Triarylcarbenium-Salze schon um 1900 isoliert waren, wurde eine direkte Beobachtung von stabilen, langlebigen Carbokationen mit physikalischen Methoden erst in den letzten Jahren möglich. Dabei hatten sich besonders Untersuchungen in superaciden Lösungsmittelsystemen, wie SbF_5-SO_2(SO_2ClF, SO_2F_2) oder FSO_3H-SbF_5-SO_2(SO_2ClF), mit Hilfe der ^{1}H-NMR-, ^{13}C-NMR-, Raman- und IR- Spektroskopie als erfolgreich erwiesen. Hierbei bestätigten sich Vermutungen, die schon um 1930 ausgesprochen wurden (2), daß es für eine Reihe von chemischen Reaktionen nötig war, kationische Zwischenstoffe mit einem unkonventionellen Bindungszustand, sogen. "nichtklassische" Carbonium Ionen, anzunehmen. So wurden mit den genannten Methoden neben den herkömmlichen trivalenten "klassischen" Carbenium Ionen mit einem planaren (oder nahezu planaren) sp^2-hybridisierten C-Atom, penta- oder tetrakoordinierte C-Atome beobachtet, die eine wesentlich höhere Elektronendichte aufwiesen. Das Kohlenstoff-Zentrum in "nichtklassischen" Carbonium Ionen enthält drei Zwei-Elektronen-Einfachbindungen und eine Zwei-Elektronen-3-Zentren-Bindung. Die zwei Elektronen einer ursprünglichen σ-(oder π-) Bindung sind über drei Zentren delokalisiert. Die gestrichelten Linien in Abb.1 deuten dabei die Elektronenmangelbindung an.

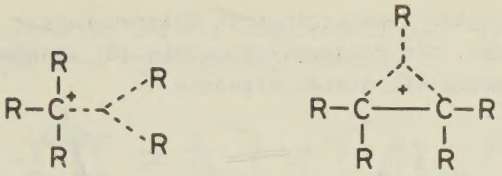


Abb. 1 pentakoordiniertes tetrakoordiniertes Carbonium Ion

Die unterschiedlichen Elektronendichten in Carbenium und Carbonium Ionen spiegeln sich z.B. in den charakteristischen Unterschieden der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren dieser Ionen wider(3).

Eine eindeutige und direkte Antwort auf die lange diskutierte Frage über die "klassische" oder "nichtklassische" Natur von Carbokationen ermöglicht die in jüngster Zeit von OLAH et al. (4),(5) auf dieses Problem angewandte Photoelektronen (PE)-Spektroskopie (ESCA) (6),(7). Sie gestattet die direkte Bestimmung der Kohlenstoff-1s-Elektronen-Bindungsenergien. Da die Lebensdauer der angeregten Zustände bei dieser Methode in der Größenordnung von 10^{-16}sec. liegt, erfaßt sie ionische Zustände unabhängig von möglichen schnellen intra- oder intermolekularen Gleichgewichten (z.B. Wagner-Meerwein-Umlagerungen, Hydridverschiebungen, Protonenaustausch usw.). Sie erlaubt damit auch die Unterscheidung von Gleichgewichten "klassischer" Carbenium Ionen, sogn."Entarteter Carbokationen" und den statischen Resonanzhybriden "nichtklassischer" Carbonium Ionen. Diese Möglichkeit der Unterscheidung bietet die Anwendung der ^{1}H- und ^{13}C-Kernresonanz aufgrund der NMR-Zeitskala nur bedingt (vgl. 6.1, S.43).

So konnten OLAH und Mitarbeiter mit der PE-Spektroskopie beim 2-Norbornyl-Kation (6-Norbornonium-Ion) unzweifelhaft den nichtklassischen Charakter (Abb.2a) nachweisen und ein Gleichgewicht klassischer Strukturen (Abb.2b) ausschließen.

Die umfangreichen vorangegangenen Untersuchungen mit ^{1}H-und ^{13}C-NMR- und Ramanspektroskopie (8) standen in Uebereinstimmung mit diesem Ergebnis.

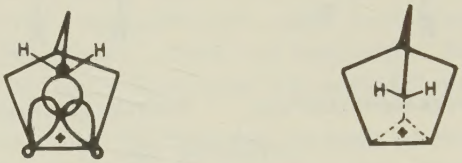


Abb. 2a

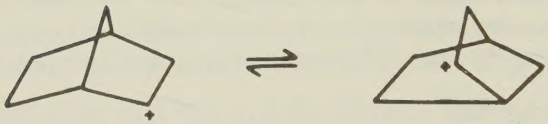


Abb. 2b

Ist für das 2-Norbornyl-Kation damit die ursprünglich von WINSTEIN (9) geäußerte, auf kinetischenund stereochemischen Resultatenbasierende Vermutung über den nichtklassischen Charakter für das langlebige Ion durch spektroskopische Methoden bestätigt worden, liegen für andere postulierte Carbonium Ionen häufig nur indirekte Beweise vor. So kann das 3-Bicyclo(3.1.0)hexenium Ion (Abb.3a) dreifache Kohlenstoffentartung zeigen. Es liegt dann als Gruppe von Ionen vor, die schnell ineinander übergehen und die als "Entartetes Carbokation" bezeichnet wird (zur Definition vgl. (10)). Derartige entartete Umlagerungen ("Automerisierungen") können nachgewiesen werden, indem man die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren, die Ausbreitung von Isotopenmarkierungen oder den Verlust der optischen Aktivität feststellt.
Außerdem könnte es in Form eines pentakoordinierten 1.3.5-Triscyclohexonium Ions (Trishomocyclopropenyl-Kations) vorliegen (Abb. 3b), in dem die Positionen 1,3 und 5 sowie 2,4 und 6 durch Delokalisation der Ladung gleichwertig geworden

sind. Diese Struktur ist ein homoaromatisches [+]Analogon des Cyclopropenium Ions (Cyclopropenylkations).

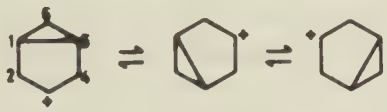


Abb. 3a

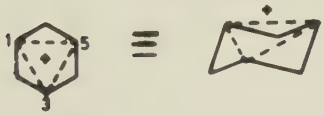


Abb. 3b

WINSTEIN et al. beschäftigten sich eingehend mit der Solvolyse von cis-und trans-3-Bicyclo(3.1.0)hexyltosylaten (9), (10),(11). Kinetische und stereochemische Befunde, zum Teil an deuterierten Verbindungen, ergaben, daß die Acetolyse des cis-Isomeren über das THC-Kation verläuft (Abb.3b), während bei der Acetolyse des trans-Isomeren ein klassisches Carbenium Ion auftritt, das sich nicht weiter mit anderen Formen ins Gleichgewicht setzt. Aehnliche Ergebnisse (12) erhielt er für die cis-1-Methyl- bzw. 1.5-Dimethyl-Bicyclo (3.1.0)hexyltosylate (Abb.4a).

Abb. 4a

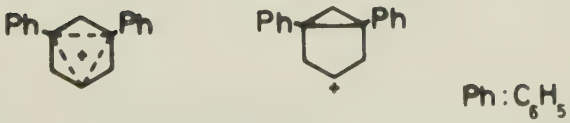


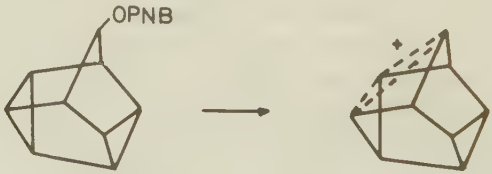
Abb. 4b

[+]Zum Begriff der "Homoaromatizität" vgl.(11)

H.KUCZYNSKI et al. (14) untersuchten die Acetolyse von cis- und trans-6.6- bzw. 2.2-Dimethyl-Bicyclohexyl-Tosylaten. Dabei kamen sie zu ähnlichen Befunden wie WINSTEIN (Abb.4a).

Dagegen glaubten COREY und UDA (15), daß ihre Ergebnisse bei der Solvolyse von cis-1.5-Diphenyl-Bicyclo(3.1.0)hexyltosylat der Formulierung eines THC-Kations (Abb.4b) widersprechen, wobei sie jedoch die Auswirkung der Phenylsubstitution auf die Solvolyse durch entgegengesetzte induktive und mesomere Effekte nicht in Rechnung stellten (10).

Das Carbonium Ion in Abb.5, das ein Analogon zum THC-Kation ist, konnte ebenfalls als Zwischenzustand bei Solvolysereaktionen nachgewiesen werden (16). Hierbei wird nur die σ-Bindung des anti-Cyclopropanringes delokalisiert.



PNB: p-Nitrobenzoat

Abb. 5

2 Problemstellung

Stabile und langlebige triarylierte THC-Kationen beschrieben 1967 W.BROSER und D.RAHN (17). In geeigneten Lösungsmitteln erhielten sie mit Protonen- und Lewissäuren aus den 1.5-Diphenyl-3-Aryl-Bicyclo(3.1.0)hexanolen-(3) farbige Carbokationen, deren Elektronenspektren im sichtbaren Bereich mesomere Wechselwirkungen der Arylreste zeigten, ähnlich wie es bei Triarylmethyl-Kationen der Fall ist. Das ^{1}H-NMR-Spektrum des 1.3.5-Triphenyl-Bicyclo(3.1.0)hexanols in $SbCl_5$-SO_2Cl_2-CH_3NO_2 bei 25°C ließ Aequivalenz der Positionen 2,4 und 6 erkennen, die mit der Struktur der Abb.6a vereinbar war. Diese Aequivalenz im NMR-Spektrum tritt aber auch auf, wenn sich die klassischen Gleichgewichtsstrukturen in Abb.6b genügend schnell umwandeln (vgl.6.1, S.43).

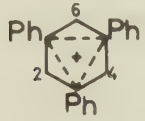


Abb. 6a

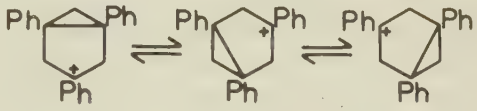


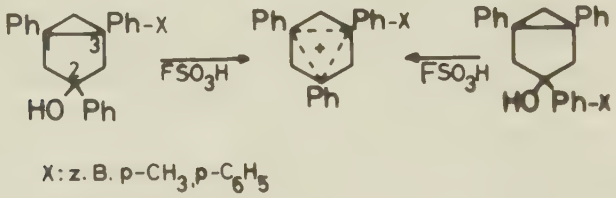
Abb. 6b

Die Befunde der NMR-und Elektronenspektroskopie ließen daher keine Entscheidung zu, ob es sich um "Entartete Carbokationen" oder um"nichtklassische" Carbonium Ionen vom Trishomocyclopropenyl-Typ handelte.

Da "Entartete Carbokationen" im Gegensatz zu "nichtklassischen" Carbonium Ionen unter bestimmten Voraussetzungen Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren zeigen, soll in dieser Arbeit am 1.3.5-Triphenyl-Bicyclo(3.1.0)hexanol in superacider Lösung untersucht werden, ob sich bei genügend tiefen Temperaturen "ausgefrorene" Gleichgewichtsstrukturen "Entarteter Carbokationen" im ^{1}H-NMR-Spektrum nachweisen lassen.

Geht man bei der Darstellung von Carbokationen der Art der Abb.6a oder 6b von Verbindungen aus, die in verschiedenen Positionen mit den gleichen p-substituierten Phenylringen besetzt sind, müßte sich die Delokalisation der 1.5 -Bindung des Cyclo-

propanringes zu THC-Kationen oder zu "Entarteten Carbokationen" unmittelbar in den Elektronenspektren zu erkennen geben, da sich identische Kationen und damit identische Absorptionsmaxima ergeben, wie es z.B. in Abb.7 angedeutet ist.



X: z.B. p-CH_3, p-C_6H_5

Abb. 7

Die Elektronenspektren dieser Kationen sollten weiterhin interessante Analogien zu den entsprechenden Triarylmethyl- bzw. Triarylcyclopropenyl-Kationen zeigen. Ferner sollte durch p-Substitution der Phenylringe mit Elektronendonatoren der Einfluß auf die Stabilität der betreffenden Kationen untersucht werden. Es waren daher zunächst die erforderlichen p-substituierten 1.3.5-Triphenyl-Bicyclo(3.1.0)hexanole zu synthetisieren.

Leitfähigkeitsmessungen an Lösungen von Kationen können zwar keine direkte Auskunft über deren Struktur und Ladungsverteilung liefern, ermöglichen jedoch häufig die Messung von Dissoziationskonstanten und geben Informationen über den Einfluß von Lösungsmitteln auf die Ionisation bzw. Dissoziation. Es war daher von Interesse, die erzeugten Carbokationen unter diesem Gesichtspunkt zu untersuchen.

Unter Solvolysebedingungen verhielten sich die von WINSTEIN untersuchten cis- und trans-Isomere des unsubstituierten Bicyclohexylsystems unterschiedlich (vgl.S.9 und (11),(12), (13)). Bei den Untersuchungen am arylierten Bicyclohexylsystem von W.BROSER und D.RAHN (17) wurden - mit einer Ausnahme - die cis-trans-Isomerengemische verwandt. Es war daher wichtig, bei den hier vorliegenden Untersuchungen von den iso-

merenreinen Verbindungen auszugehen und, wenn möglich, ihre Konfiguration zu bestimmen. Dazu boten sich die in jüngster Zeit bewährten paramagnetischen Lanthanidenkomplexe an, die in der ^{1}H-NMR-Spektroskopie als Verschiebungsreagenzien benutzt werden und die hier auf dieses Problem angewandt werden sollen.

3 Synthese der Substanzen

3.1 Uebersicht

Bei der Untersuchung der 3-Bicyclo(3.1.0)hexanole und-tosylate, bei der WINSTEIN et al. das Konzept der Homoarcmatizität aufstellten, entwickelten sie zwei Synthesewege, um zum Bicyclo-(3.1.0)hexylsystem zu gelangen (9)(Abb.8, R_1 und R_2 = H). Der erste Syntheseweg I enthielt als wesentlichen Schritt die direkte Methylenaddition an Δ^3-Cyclopentenol nach der Methode von SIMMONS und SMITH zur Darstellung von Cyclopropanen aus Olefinen mit Methylenzinkjodid und einem Cu-Zn-Katalysator (20).
Der zweite Weg II beruhte im Prinzip auf einem Ringschluß des Diäthylesters der Cyclopropan-cis-1.2-Dicarbonsäure zum 3-Bicyclo(3.1.0)hexanon.

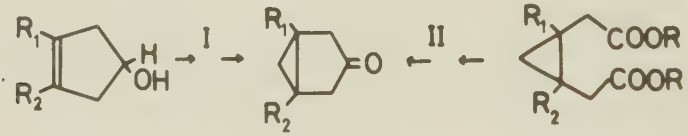


Abb. 8

Die in der folgenden Zeit erschienenen Untersuchungen am 1.3.5-arylierten 3-Bicyclo(3.1.0)hexylsystem bedienten sich zur Darstellung der entsprechenden Verbindungen ebenfalls dieser beiden Möglichkeiten. So synthetisierten COREY und UDA (15) das cis-1.5-Diphenyl-3-Bicyclo(3.1.0)hexyl-Tosylat aus dem auf dem Wege I, Abb.8, gewonnenen Keton (R_1=R_2=C_6H_5). BROSER und RAHN (17) gingen von der cis-1.2-Diphenyl-Cyclopropan-dicarbonsäure aus, um 1.5-Diphenyl-3-Aryl-Bicyclo-(3.1.0)hexanole zu gewinnen (R_1=R_2=C_6H_5,R_3=Aryl, Abb.9).

Um zu 1.5-arylierten Bicyclohexanonen zu gelangen (R_1und/oder R_2=Aryl), wählten wir analog zu COREY und UDA den kürzeren Weg I (Abb.8). Als Substituenten R_1 und R_2 setzten wir Gruppen ein, die wie im Falle der Triarylmethenium Ionen zu einer Stabilisierung führten, z.B. p-Tolyl, p-Methoxyphenyl,

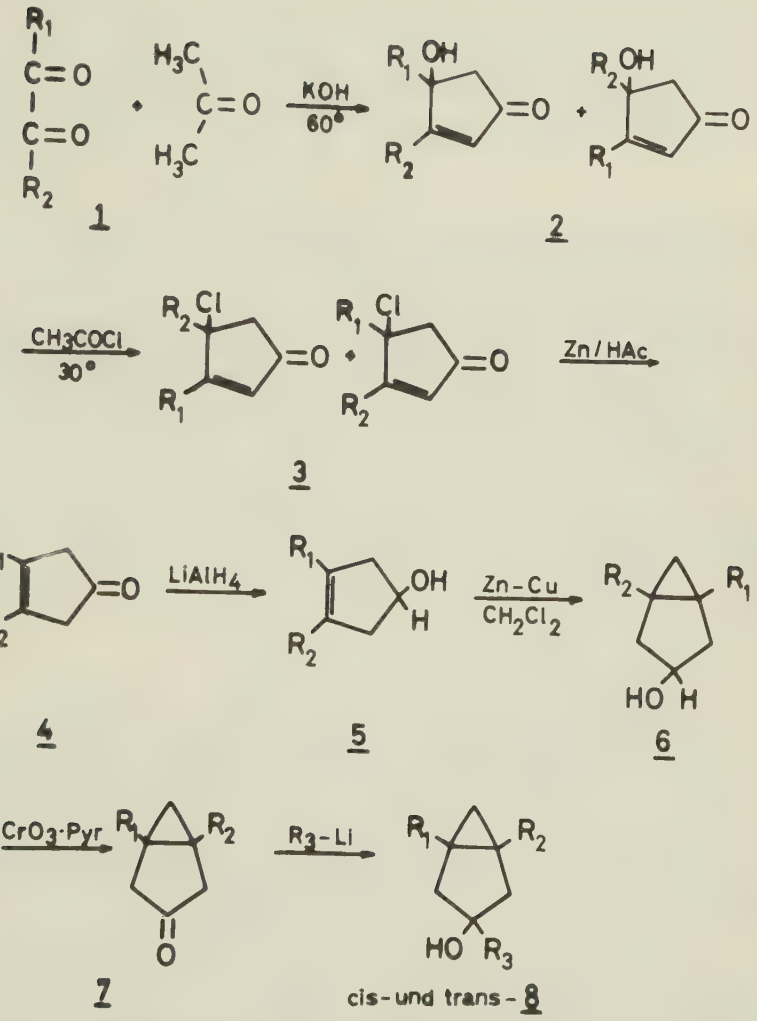


Abb.9 Synthese der 1.3.5-Triaryl-Bicyclo(3.1.0)hexanole-(3)

p-Dimethylaminophenyl, sowie p- Biphenylyl. Die erhaltenen Ketone setzten wir anschließend mit Aryllithium bzw. Arylmagnesiumbromid zu den cis-bzw. trans-Bicyclohexanolen um (R_3=C_6H_5 bzw. Aryl). Eine Zusammenfassung der Syntheseschritte zeigt Abb.9, S.15.

3.2 Darstellung der 1.5-Diaryl-Bicyclo(3.1.0)hexanone-(3)

Die p,p'-substituierten Ausgangsbenzile 1 (Abb.9, R_1=R_2) erhielten wir durch Umsetzung von Oxalylchlorid mit den entsprechend substituierten Benzolen. Die p-substituierten Benzile 1 ($R_1 \neq R_2$) wurden durch FRIEDEL - CRAFTS - Acylierung und anschließender Oxydation der Desoxybenzoine mit SeO_2 in Dioxan gewonnen:

$$Cl - CO - CO - Cl + 2\ C_6H_5\text{-}R' \xrightarrow{AlCl_3} R'\text{-}C_6H_5\text{-}CO - CO - C_6H_5\text{-}R'$$

bzw.

$$C_6H_5\text{-}CH_2 - CO - Cl + C_6H_5\text{-}R' \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5\text{-}CH_2 - CO - C_6H_5\text{-}R'$$

$$\xrightarrow{SeO_2} C_6H_5 - CO - CO - C_6H_5\text{-}R'$$

R' = CH_3, OCH_3, $N(CH_3)_2$, C_6H_5

In Analogie zu einer Vorschrift von JAPP und KNOX (18), die aus Benzil und Aceton Anhydroacetonbenzil 2 (R_1=R_2=C_6H_5) darstellten, wurden hier die p,p'-oder p-substituierten Benzile mit Aceton und KOH zu den 4-Hydroxy-3.4-Diaryl-Δ^2-cyclopentenonen kondensiert. Es ergaben sich als Kondensationsprodukte die Isomerengemische 2, die für die nachfolgende Chlorierung nicht getrennt wurden.

Die Chlorierung der p- bzw. p,p'-substituierten Anhydroacetonbenzile mit Acetylchlorid bei 30° lieferte die 4-Chlor-1.2-Diaryl-Δ^2-cyclopentenone 3. Sie wurden nur zum Teil kristallin isoliert, da sie wasser- und lichtempfindlich waren und sich leicht in dimere Produkte umwandelten. Sie wurden daher teilweise als Oele weiterverarbeitet. Die Ausbeuten der

Chlorierung lagen unter 30%.

Die Umlagerung der Chloride 3 zu den 3.4-Diaryl-Δ^3-cyclopentenonen 4 erfolgte in Eisessig-Aether mit Zinkpulver (15). Beim Umkristallisieren mit polaren Lösungsmitteln kam es in der Hitze häufig zu unerwünschten Umlagerungen zu den 3.4-Diaryl-Δ^2-cyclopentenonen.

Mit Hilfe von Lithiumaluminiumhydrid ließen sich die Ketone 4 leicht zu den 3.4-Diaryl-Δ^3-cyclopentenolen-(1) 5 reduzieren.

WINSTEIN hatte 1961 (9) erstmalig die Methode von SIMMONS und SMITH zur Darstellung von Cyclopropanen aus Olefinen auf einen ungesättigten cyclischen Alkohol angewandt (Abb.8, I, R_1= R_2=H). COREY und UDA wandten sie danach mit Erfolg auf die Synthese des 1.5-phenylsubstituierten Alkohols an (Abb.8, R_1= R_2=C_6H_5). Die alkoholische Gruppe begünstigt dabei in großem Maße den stereospezifischen Verlauf der Reaktion sowie die Reaktionsgeschwindigkeit durch Ausbildung eines Uebergangszustandes, der sich wie in Abb.10 angedeutet formulieren läßt (19).

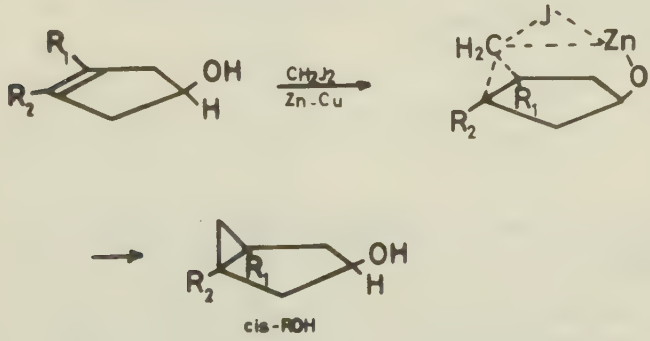


Abb. 10

Die aus Methylenjodid mit dem Zn-Cu-Katalysator erhaltene Halogenmethylzinkverbindung (JCH_2ZnJ) verhält sich dabei in der carbenoiden Reaktion gegen das Olefin elektrophil. Wir konnten

bei der Umsetzung der Δ^3-Cyclopentenole 5 nach der SIMMONS-SMITH-Methode die Beobachtung bestätigen, daß hohe Elektronendichten an der Doppelbindung die Cyclopropanbildung begünstigt. Alkohole mit Elektronendonatoren als Substituenten lieferten dabei wesentlich höhere Ausbeuten. Allgemein jedoch waren die Ausbeuten außerordentlich niedrig (< 10%).
Ein besonderes Problem bei dieser Reaktion stellte der Zn-Cu-Katalysator dar. Wir erhielten ihn nach einer modifizierten Vorschrift von SHANK und SHECHTER (21).

Die Oxydation der aus der SIMMONS-SMITH-Reaktion erhaltenen cis-1.5-arylierten 3-Bicyclo(3.1.0)hexanole 6 mit CrO_3 in Pyridin (22), (15) lieferte die 1.5-Aryl-Bicyclo(3.1.0)ketone 7.

Der Versuch, das 1.5-Diphenyl-Bicyclo(3.1.0)hexanon mit Kupfernitrat in Eisessig in p-Stellung zu nitrieren (Abb.11), um anschließend durch Reduktion das 1.5-p-Aminophenyl-Bicyclo(3.1.0)hexanon zu gewinnen, schlug fehl. Bei der Nitrierung trat offensichtlich Ringöffnung ein.

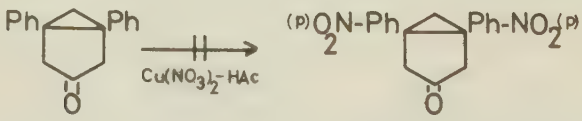


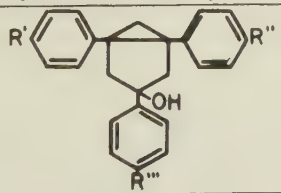
Abb. 11

3.3 Synthese der cis-und trans-1.3.5-Triaryl-Bicyclo(3.1.0)-hexanole - (3)

Die Umsetzung der Ketone 7 mit Aryllithium bzw. Arylmagnesiumbromid in Aether-Benzol ergab in glatter Reaktion die 1.3.5-Triaryl-Bicyclo(3.1.0)hexanole-(3) 8a - 8g (Tab.1). Dabei wurden für das 1.3.5-Triphenyl-Bicyclo(3.1.0)hexanol-(3) 8a nach fraktionierter Kristallisation zwei Substanzen im Verhältnis von ca. 1:10 mit den Schmelzpunkten 115° und 146°C erhalten.

Ihre Analysenwerte, Massen- und Elektronenspektren (in CH_2Cl_2, H_2SO_4,BF_3-CH_2Cl_2) waren identisch. Die ^{1}H-NMR-Spektren zeigten dagegen deutliche Unterschiede, ließen sich aber beide bezüglich der relativen Intensitäten und Signallagen widerspruchslos mit der Verbindung 8a vereinbaren. Offensichtlich lagen hier die von BROSER und RAHN (17) vermuteten cis-trans-Isomere vor (vgl. Abb.12, S.21), die dort nicht getrennt isoliert werden konnten. Die Konfigurationsbestimmung erfolgt im Abschnitt 4.1.1. Die 1.3.5-Triaryl-Bicyclohexanole 8b bis 8g (Tab.1) zeigten scharfe Schmelzpunkte. Sie fielen demnach isomerenrein an. Eine indirekte Konfigurationszuordnung (Abschnitt 4.2) ergab, daß es sich um die cis-Isomere handelte.
Eine Uebersicht über die derart hergestellten Verbindungen zeigt Tab.1. Die Konstitution aller Verbindungen sowie der Zwischenprodukte der Synthese konnte durch Analysen, ^{1}H-NMR-, Massen- und Elektronenspektren gesichert werden (vgl. Tab.9, 10 und 11, S.59 bis 61).

Tab. 1 Synthetisierte cis-1.3.5-Triaryl-Bicyclo-(3.1.0)hexanole - (3)



		Schmp.°C
8a	R'=R''=R'''=H	146 115 1)
8b	R'=R''=H,R'''=CF_3	124
8c	R'=CH_3,R''=R'''=H	126
8d	R'=R''=CH_3,R'''=H	164
8e	R'=H,R''=R'''=CH_3	105
8f	R'=R''=R'''=CH_3	100
8g	R'=C_6H_5,R''=R'''=H	114

1) trans-8a

Bicyclohexanole mit R' und/oder R''=OCH_3,$N(CH_3)_2$ konnten nicht synthetisiert werden, da die Kondensation der Benzile 1 bzw. die Chlorierung der Anhydroacetonbenzile 2 nicht in die gewünschte Richtung verliefen. Die dabei entstandenen Produkte wurden nicht näher untersucht.

4 Diskussion der ^{1}H-NMR-Spektren der dargestellten Verbindungen

4.1 cis-und trans-Isomerie beim 1.3.5-Triphenyl-Bicyclo-(3.1.0)hexanol-(3)

Für die unsubstituierten cis-und trans-3-Bicyclo(3.1.0)-hexanole und -ester hatte WINSTEIN (12) aus dem Vergleich der beobachteten Kopplungskonstanten von ^{1}H-NMR-Spektren und denen nach der KARPLUS-Gleichung berechneten nachweisen können, daß sie die Bootform einnehmen. Diese Bevorzugung der Boot- gegenüber der Sesselform beim Bicyclohexylsystem konnte auch bei substituierten Derivaten, insbesondere bei verschiedenen Thujylalkoholen beobachtet werden (12). Eine Entscheidung, welche Konformation bei den hier synthetisierten 1.3.5-Triphenyl-Bicyclohexanolen vorliegt, wurde nicht getroffen. Wir gingen daher im folgenden, insbesondere bei der Konfigurationsbestimmung (4.1.1), von beiden Konformationen aus.

Die Abb.13 und 14 (s.S.23und 24) zeigen die ^{1}H-NMR-100 MHz-Spektren (bei 25°C) der beiden 1.3.5-Triphenyl-Bicyclohexanole mit den Schmelzpunkten 146°C und 115°C, bei denen es sich um die cis-bzw. trans-konfigurierten Verbindungen handelt (Abb.12a und 12b).

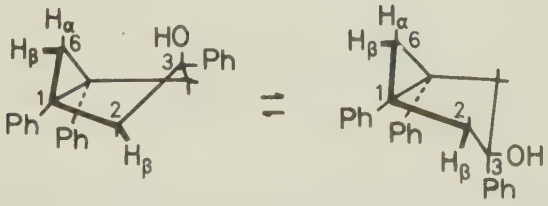


Abb. 12a cis-8a

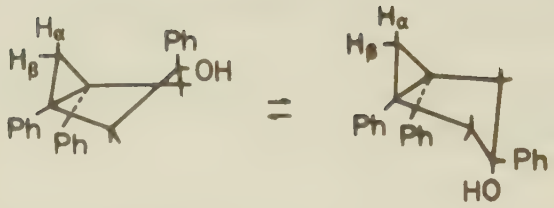


Abb. 12b trans-8a

Aus der beobachteten "long-range"-Spin-Spin-Kopplung zwischen den 6ß-und 2ß-Protonen, wie sie auch bei anderen substituierten Bicyclohexylsystemen zu finden ist [+] (12), läßt sich eine erste Zuordnung der chemischen Verschiebungen zu den 6α-bzw. 6ß-Protonen treffen. So ist im 146°-Spektrum (Abb.13) das Dublett bei δ = 1,68 ($I_{6\alpha,6\beta}$=4,8Hz),dem das 6ß-Cyclopropanproton zukommt, durch Kopplung mit zwei 2ß-Methylenprotonen in je ein Triplett aufgespalten ($I_{6\beta,2\beta}$=1,5Hz). Dem entspricht die Kopplung der beiden 2ß-Methylenprotonen bei δ = 3,14 mit dem 6ß-Cyclopropanproton, wo jede Linie zu einem Dublett ($I_{6\alpha,2\beta}$= 1,5Hz) aufgespalten ist. Das 6α-Proton, das keine "long-range"-Kopplung zeigt, liegt als Dublett bei δ = 2,48. Im 115°- Spektrum liegt (Abb.14) dagegen das 6ß-Proton mit der "long-range"-Kopplung bei δ = 2,17, das 6α-Protonen-Dublett bei δ = 1,22. Die gleiche eindeutige Zuordnung der chemischen Verschiebungen ergibt auch die Lanthaniden-Methode (vgl.4.1.1).

Somit unterscheiden sich die beiden Isomeren charakteristisch in der Lage der NMR-Signale der 6α- bzw. 6ß-Protonen. Dieser Unterschied erlaubt noch keine Zuordnung der beiden Spektren zu den cis- bzw. trans-Isomeren. Er gestattet aber später (4.2) für die übrigen isolierten Alkohole eine Zuordnung, wenn,

---

[+] Die Verbindungslinie der durch vier Atombindungen getrennten 6α-und 2α-Protonen hat die Form eines "⩘",wie es für "long-range"-Kopplungen typisch ist (vgl.Abb.12a).

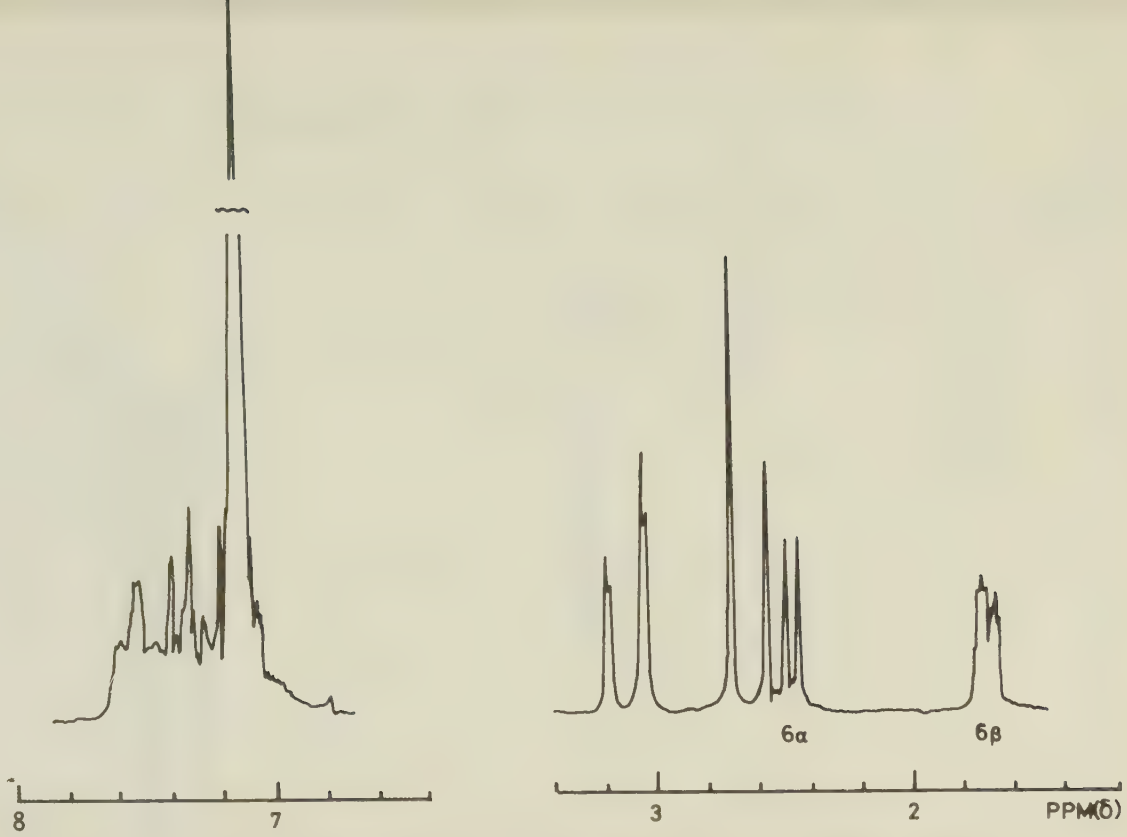


Abb. 13 ^{1}H-NMR-Spektrum (100 MHz) von 8a (Fp. 146°) in $CDCl_3$-D_2O
(TMS als innerer Standard)

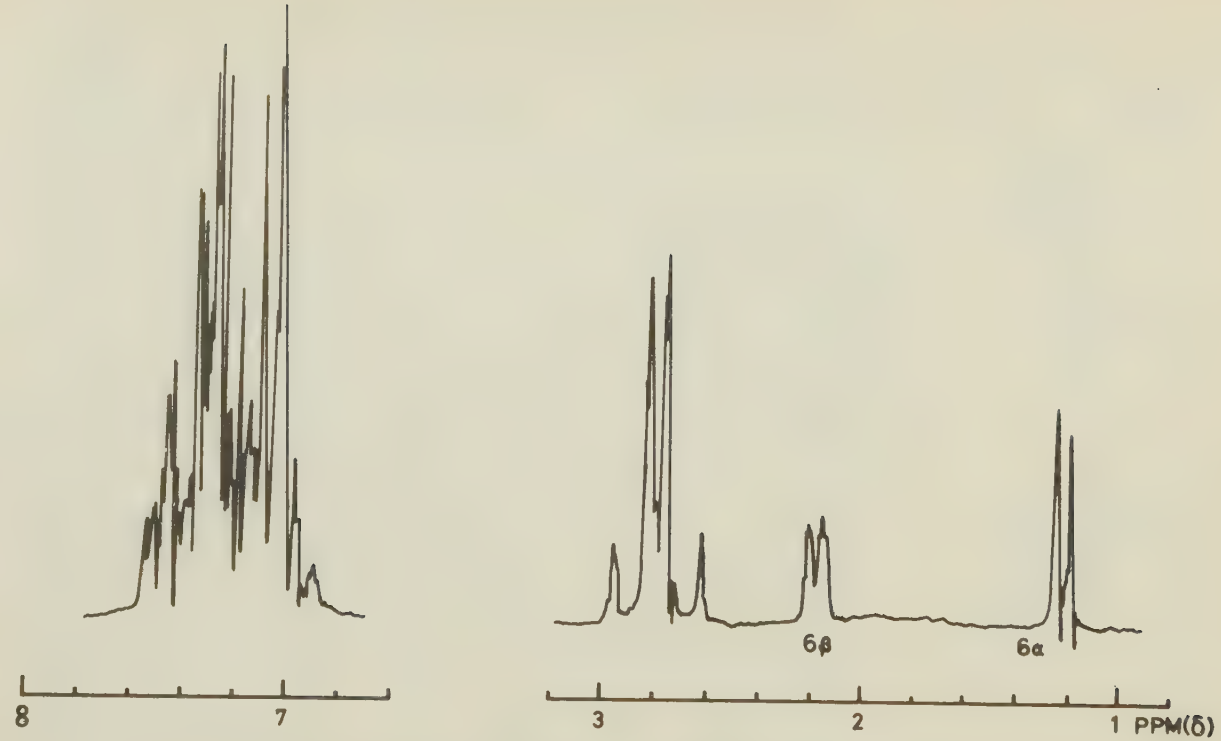


Abb. 14 ^{1}H-NMR-Spektrum (100 MHz) von 8a (Fp. 115°) in $CDCl_3$-D_2O
(TMS als innerer Standard)

wie im folgenden Abschnitt 4.1.1 beschrieben, für die 1.3.5-Triphenyl-Bicyclo(3.1.0)hexanole eine Konfigurationsbestimmung erfolgt ist.

4.1.1 Bestimmung der cis-trans-Konfiguration mit paramagnetischen Lanthanidenkomplexen

In der ^{1}H-NMR-Spektroskopie werden in jüngster Zeit paramagnetische Lanthanidenkomplexe benutzt, um Protonensignale selektiv nach tieferem (oder höherem) Feld zu verschieben oder um dicht nebeneinanderliegende Signale benachbarter, nichtäquivalenter Protonen auseinanderzuziehen. Aus Spektren höherer Ordnung werden dadurch solche erster Ordnung, in denen dann eine genaue Zuordnung der einzelnen Signale möglich wird. Bewährt haben sich dabei Eu-und Pr-Komplexe. Verschiebungseffekte treten nur bei solchen Molekülen auf, die polare Gruppen mit einsamen Elektronenpaaren für die Metallkoordination besitzen. Die Größe der Verschiebung hängt dabei ab vom Abstand (und Winkel) zwischen dem einzelnen Proton und dem an der polaren Gruppe gebundenen Lanthanidenzentralion, sowie von der Konzentration an zugesetztem Verschiebungsreagenz. Axial angeordnete komplexbildende funktionelle Gruppen bewirken z.B. eine größere Verschiebung als äquatoriale. Bei der OH-Gruppe ist der Verschiebungseffekt im Vergleich zu anderen funktionellen Gruppen besonders groß. Eine Aufklärung der Isomerieverhältnisse der beiden isolierten 1.3.5-Triphenyl-Bicyclohexanole erschien daher mit dieser Methode erfolgversprechend.

Wir nahmen wegen seiner im Vergleich zum Eu $(DPM)_3$ besseren Löslichkeit in $CDCl_3$ und wegen seiner stärkeren Komplexbildung den von RONDEAU und SIEVERS (23) beschriebenen Eu$(fod)_3$-Komplex, einen Eu-Chelatkomplex des Heptafluor-dimethyl-octandions-(2.4). Gibt man steigende Mengen an Eu$(fod)_3$-Komplex zur $CDCl_3$-Lösung der cis-oder trans-Isomere, findet man einen linearen Zusammenhang zwischen Protonenverschiebung und dem Molverhältnis von Komplex zu Substanz. Die Steigung der Geraden (die sogn."Ver-

schiebungsstärke") ist dabei eine Funktion des Abstandes zwischen dem jeweils betrachteten Proton und dem Eu^{3+}-Zentralion und erlaubt Aussagen über die Geometrie der Verbindung und eine genaue Zuordnung der Kernresonanzsignale. Es wurden die δ-Werte der 6α-und 6ß-Dreiringprotonen als Funktion der eingesetzten $Eu(fod)_3$-Menge gemessen, da diese die stärksten Verschiebungseffekte zeigten und daher als "Indikator" der $Eu(fod)_3$-Konzentration dienen konnten.

Dabei ergab sich als wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Isomeren, daß die Dreiringprotonen 6α und 6ß für das 115°-Isomere praktisch im gleichen Maße nach niederem Feld verschoben wurden, während im Falle des 145°-Isomeren das Dreiringproton bei δ=2,48 wesentlich stärker verschoben wurde als das Dreiringproton bei δ=1,68. Ein Auswertungsverfahren [+] ergab, daß dieser große Unterschied der Verschiebungsänderungen der Dreiringprotonen im 145°-Isomeren sich nur so erklären läßt, daß wenigstens ein Teil des Komplexes aus Verschiebungsreagenz mit dem Alkohol in der cis-Sesselform der Abb.12a vorliegen muß. Nur dann ist der relative Abstand der beiden Dreiringprotonen so stark unterschiedlich. In allen anderen Konformationen sowohl von cis- als auch von trans- 8a kann die große Verschiebungsänderung nicht erklärt werden.

Die ^{1}H-NMR-Spektren bei Zusatz von $Eu(fod)_3$ erlauben damit eine eindeutige Zuordnung des 145°-Isomeren (Abb.13) zur cis-Konfiguration (Abb.12a) und eine Zuordnung des 115°-Isomeren (Abb.14) zur trans-Konfiguration (Abb.12b). Das äquatoriale Dreiring-6ß-Proton des cis-Isomeren hatte dabei den Wert δ=1,68, das axiale 6α-Proton den Wert δ=2,48. Für das trans-Isomere ergab sich für $\delta_{6\beta}$=2,17 und $\delta_{6\alpha}$= 1,22. Die getroffenen Zuordnungen der chemischen Verschiebungen, wie sie sich aus "long-range"-Kopplungen der 6α- und 6ß-Cyclopropanprotonen mit den 2ß-Methylenprotonen des Fünfringes ergaben, konnten somit bestätigt werden.

[+] Zum Auswertungsverfahren vgl.(24)

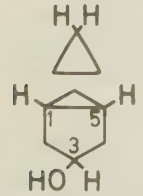
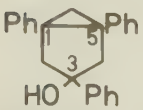
4.2 Indirekte Konfigurationszuordnung der 1.3.5-Triaryl-Bicyclo(3.1.0)hexanole-(3)

Die vorangegangene Konfigurationsbestimmung von 8a ergab, daß für das cis-Isomere das 6ß-Proton im ^{1}H-NMR-Spektrum bei hohem Feld, das 6α-Proton des gleichen Isomeren bei niedrigem Feld zu finden ist. Für die Dreiringprotonen des trans-Isomeren liegen dagegen die Verhältnisse umgekehrt. Das 6ß-Proton weist hier die geringere Abschirmung auf und ist im Vergleich zum 6α-Proton nach niedrigerem Feld verschoben. Betrachtet man die $\delta_{6\alpha,6\beta}$-Werte der übrigen isolierten Alkohole 8b - 8g (Tab.2), kann man unmittelbar entnehmen, daß die vorliegenden Alkohole cis-konfiguriert sind. Sämtliche δ-Werte der 6α-Protonen liegen in dem Bereich, der sich für das 6α-Proton des cis-Isomeren aus der Konfigurationsbestimmung mittels der Lanthanidenkomplexe ergab. Ebenso liegen die $\delta_{6\beta}$-Werte der Alkohole 8b - 8g in der gleichen Größenordnung, wie die des 6ß-Protons des cis-Isomeren.

Tab.2 Chemische Verschiebungen δ der 6α- und 6ß-Protonen der 1.3.5-Triaryl-Bicyclo(3.1.0)hexanole 8a - 8g in ppm (TMS als innerer Standard)

Verbindung	$\delta_{6\alpha}$	$\delta_{6\beta}$
cis - 8a	2,42	1,64
trans- 8a	1,23	2,21
8b	2,42	1,78
8c	2,28	1,62
8d	2,32	1,58
8e	2,30	1,59
8f	2,32	1,52
8g	2,46	1,70

Tab.2a Vergleich der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten im Cyclopropan und im 3-Bicyclo-(3.1.0)hexyl-System

		$\delta_{6\alpha,\beta}$		$I_{6\alpha,6\beta}$	
		0,3		4,3	
	trans	-0,02	0,3	4,5	1)
	cis	0,47	0,47	4,0	1)
	trans	1,23	2,21	4,5	
	cis	2,42	1,64	4,5	

1) (12)

In Uebereinstimmung mit den auffallend kleinen δ-Werten des Cyclopropans, die sich mit einem Ringstrommodell deuten lassen (37), sind auch die Dreiringprotonen im substituierten und unsubstituierten Bicyclo(3.1.0)hexylsystem bei kleinen δ-Werten zu finden (Tab.2a).
Vergleicht man die chemischen Verschiebungen der Cyclopropanprotonen im Cyclopropan, im unsubstituierten und im 1.3.5-Triphenyl-oder Triaryl-Bicyclo(3.1.0)hexylsystem, beobachtet man eine Verschiebung zu höheren δ-Werten. Die Zunahme ist dabei am größten beim Uebergang vom unsubstituierten zum 1.3.5-triarylsubstituierten Bicyclo(3.1.0)hexylsystem (Tab.2a). Diese Verschiebung nach höheren δ-Werten bei Substitution mit Phenyl-bzw. Arylresten läßt sich auf den-M-Effekt der Phenylringe zurückführen. Elektronendonatoren in den Arylresten bewirken dagegen wieder eine Verschiebung nach kleineren δ-Werten, wie aus Tab.2 hervorgeht.

Die Kopplung geminaler Protonen, die im Cyclopropan ge-

ringer als in offenkettigen oder auch carbocyclischen Verbindungen ist, liegt im Dreiring des Bicyclohexyl-systems wie beim Cyclopropan bei $\delta \approx 4{,}5$ (Tab.2a).

5 Eigenschaften der dargestellten 1.3.5-Triaryl-Bicyclo(3.1.0)hexanole-(3)

5.1 ^{1}H-NMR-Tieftemperaturspektrum von cis-1.3.5-Triphenyl-Bicyclo(3.1.0)hexanol in FSO_3H-SbF_5-SO_2ClF-CH_2Cl_2

Die extreme Reaktivität von Carbokationen mit nukleophilen Reagenzien macht sie zu sehr kurzlebigen Ionen. Durch Anwendung von hochaciden und sehr schwach nukleophilen Solventien und tiefen Temperaturen war es möglich, eine große Anzahl von stabilen Carbokationen direkter Beobachtung zugänglich zu machen (25). OLAH und Mitarbeiter fanden, daß hierfür in hervorragender Weise eine Mischung aus Fluorsulfonsäure mit Antimonpentafluorid, die sogn."Magische Säure",geeignet ist. Sie ist eines der acidesten Medien, die bisher untersucht wurden. Für reine FSO_3H ist die Hammett'sche Säurefunktion $H_o$minus 15,6 (26) . Durch Zusatz von SbF_5 wird die Ionisation beträchtlich verstärkt:

$$2\ FSO_3H + 2\ SbF_5 \rightleftharpoons FSO_3H_2^+ + Sb_2F_{10}SO_3F^-$$

Für NMR-Messungen wird die Mischung aus Fluorsulfonsäure und Antimonpentafluorid mit Schwefeldioxyd oder Sulfurylchloridfluorid verdünnt, um lokale Ueberhitzungen bei der Umsetzung mit den Ausgangsalkoholen zu vermeiden und um die Viskosität der Lösungen herabzusetzen. In SO_2 ist dabei im allgemeinen die Auflösung der NMR-Spektren besser als in SO_2ClF. Letzteres erlaubt aber, bei tieferen Temperaturen zu messen.

In den ersten Versuchen verdünnten wir die FSO_3H-SbF_5-Mischung mit SO_2. Das molare Verhältnis von eingesetztem cis-1.3.5-Triphenyl-Bicyclo(3.1.0)hexanol zu FSO_3H betrug dabei 1:1,2. Die Messungen wurden im Bereich von minus 30° bis minus 60°C durchgeführt. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigte in diesem Bereich ein Multiplett von 15 Aromatenprotonen und ein Singulett für 6 Ring-Methylenprotonen im richtigen Ver-

hältnis. Tiefere Temperaturen ließen sich nicht erreichen, da die erhöhte Viskosität zu einer allgemeinen Peakverbreiterung führte. SO_2 wurde deshalb durch SO_2ClF (Fp.minus 124°C) ersetzt.

Dabei wurde das flüssig vorliegende Sulfurylchloridfluorid bei minus 78°C zu der im Verhältnis 1:1 hergestellten Mischung aus FSO_3H und SbF_5 aufkondensiert.
Zur Gewinnung der Kationenlösung wurde bei minus 78°C zur Säurelösung der in CH_2Cl_2 gelöste cis-Alkohol unter Stickstoffatmosphäre und Rühren zugegeben. Der molare Ueberschuß an FSO_3H betrug wiederum 20%. (Andere Verfahren zur Erzeugung der Kationen, z.B. die direkte Zugabe von festem Alkohol zur Säurelösung oder die Extraktion einer Lösung des Alkohols in CH_2Cl_2 oder SO_2ClF mit FSO_3H führten zu inhomogenen oder nicht genügend konzentrierten Lösungen). Die so gewonnene homogene, intensiv weinrot gefärbte Lösung wurde sofort im 100 MHz-NMR-Spektrometer vermessen. Das verwendete Methylenchlorid diente sowohl als innerer Standard als auch als Locksignal im Homolock. Zur Eichung der Temperaturskala wurde Methanol benutzt.

Zwischen minus 30° und minus 100°C ergab die Messung als einzige, in diesem Temperaturbereich unveränderte Signale ein Multiplett, zentriert um δ = - 2,50 ppm relativ zu CH_2Cl_2 sowie ein Singulett bei δ = 2,36 ppm relativ zu CH_2Cl_2 (Abb.15, S.32). Dem Multiplett ließen sich fünfzehn Aromatenprotonen zuordnen, dem Singulett entsprachen sechs Ring-Methylenprotonen, d.h. es lagen nur Aromatenprotonen und eine Sorte Ringprotonen im richtigen Verhältnis vor. Im Bereich von minus 110° bis minus 130°C fand eine Verbreiterung der Signale statt, die auf eine Erhöhung der Viskosität der Messlösung zurückzuführen war. Das ließ sich daran erkennen, daß sich das CH_2Cl_2-Signal ebenfalls verbreiterte. Zum anderen zeigen Aromatenprotonen erfahrungsgemäß bei der Aufspaltung koaleszierter

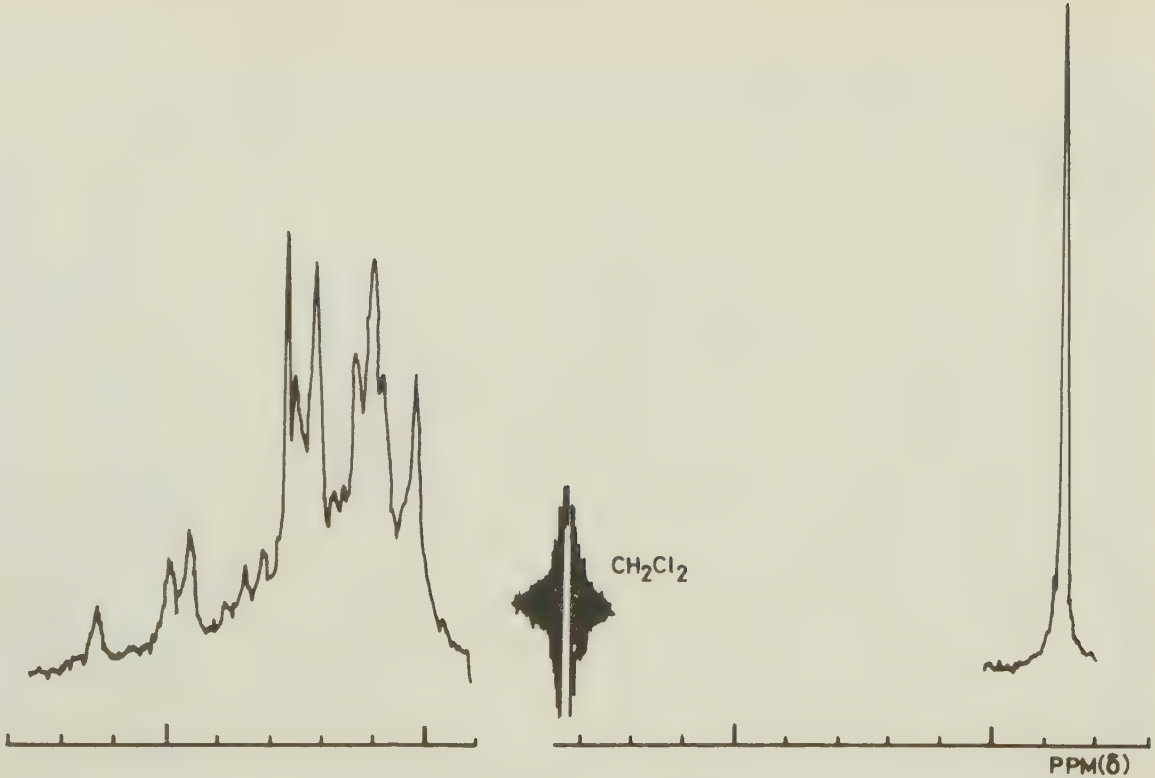


Abb. 15 ^{1}H-NMR-Spektrum (100 MHz) von cis-1.3.5-Triphenyl-Bicyclo(3.1.0)hexanol-(3) in FSO_3H-SbF_5-SO_2ClF-CH_2Cl_2 bei minus 100°C

Signale ein kleineres Temperaturintervall als es hier vorlag. Einer weiteren Abkühlung des Systems war somit durch den Gefrierpunkt des SO_2ClF eine Grenze gesetzt.

Es wurde versucht, das im ^{1}H-NMR-Spektrum (Abb.15) beobachtete Kation aus der sauren Lösung abzufangen. Die Umsetzung der Kationenlösung mit einer Suspension von Na_2CO_3 und Methanol bei minus 78°C lieferte als Hauptprodukt 1.3.5-Triphenylbenzol zu ca. 40% neben nicht identifizierten Produkten.

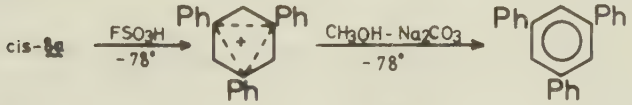


Abb. 16

Versuche, das Kation aus fluorsulfonsaurer oder schwefelsaurer Lösung mit Thiolan abzufangen, führten nicht zu einem Erfolg. Mit dieser Methode, kurzlebige Kationen aus stark sauren Medien abzufangen, hatten H. BOSSHARD et al. (28) u.a. das tert.Butyl-Kation aus schwefelsaurer Lösung als Sulfoniumreineckat bzw. -chlorid erhalten können.

5.2 Elektronenspektren der cis- und trans-1.3.5-Triaryl-Bicyclo(3.1.0)hexanole in Lewis - und Protonensäuren

Die Bicyclohexanole 8a bis 8g zeigen in Methylenchlorid oder Chloroform eine der kurzwelligen Bande des cis-Stilbens analoge Bande bei ca. 235 nm (cis-Stilben: $\lambda_{max}^{CH_2Cl_2}$ 235 und 280 nm; 8a: $\lambda_{max}^{CH_2Cl_2}$ 234nm).
Löst man die Alkohole 8a bis 8g in Protonen-oder Lewis-Säuren, werden die ursprünglichen Banden im UV-Bereich um

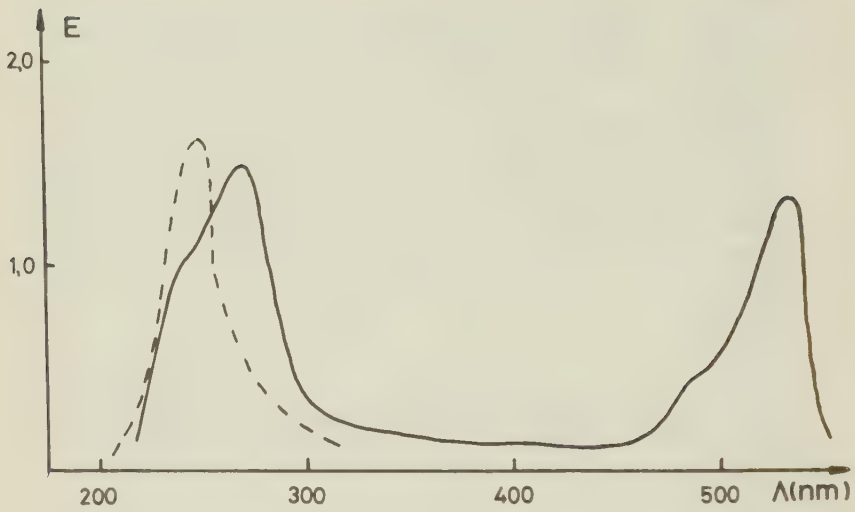


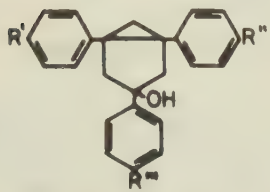
Abb. 17 Elektronenspektren von cis-8f (1.3.5-Tritolyl-Bicyclo(3.1.0)hexanol-(3))

--- in CH_2Cl_2 —— in $BF_3(C_2H_5)_2O$-CH_2Cl_2

ca. 30 - 50 nm nach längeren Wellenlängen verschoben, zusätzlich tauchen im sichtbaren Bereich der Elektronenspektren charakteristische Absorptionen auf (Abb.17).

Aus apparativen Gründen konnten die Spektren der gefärbten Lösungen nur bei Raumtemperatur aufgenommen werden. Intensiv gefärbte Lösungen erhält man aber auch, wenn man die Alkohole bei minus 80°C in den Säuren löst. Die in FSO_3H, H_2SO_4 und BF_3-CH_2Cl_2 bei 25°C gemessenen λ_{max}-Werte der Kationen im sichtbaren Bereich sind in Tab.3 (S.35) zusammengefaßt. Mit steigender Anzahl eingeführter p-Methyl- bzw. p-Phenylgruppen verschieben sich dabei die λ_{max}-Werte nach höheren Wellenlängen.

Tab. 3 Absorptionsmaxima Λ_{max} [1] der Farblösungen (Wellenlängen in nm)

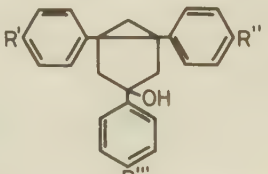
Ausgangscarbinole	Lösungsmittel		
	FSO_3H-SbF_5	H_2SO_4	BF_3-CH_2Cl_2
8a R'=R''=R'''=H	485	486	460
	[2] 486	489	462
8c R'=CH_3,R''=R'''=H	498	502	502
8d R'=R''=CH_3,R'''=H	502	508	512
8e R'=H,R''=R'''=CH_3	500	506	507
8f R'=R''=R'''=CH_3	513	520	530
			498 (S)
8g R'=C_6H_5,R''=R'''=H	514	524	524
		495 (S)	
8b R'=R''=H,R'''=CF_3	483	484	483

[1] bei 25°C S:Schulter [2] trans-8a

Geht man von cis-1.3.5-Triphenyl-Bicyclo(3.1.0)hexanolen aus, die in 1- oder 3-Stellung mit p-Methyl-bzw. p-Phenylgruppen substituiert sind, so führt die Umsetzung mit Protonen-oder Lewissäuren zu identischen Λ_{max}-Werten im sichtbaren Bereich,d.h. zu identischen Kationen. Ebenso erhält man identische Absorptionsmaxima, wenn 1.3-p-substituierte und 1.5-p-substituierte Bicyclohexanole in den betreffenden Säuren gelöst werden, wie z.B. in Abb.18 angedeutet. Tab.4 (S.36)zeigt die Λ_{max}-Werte der miteinander verglichenen Kationenlösungen.

Tab. 4 Vergleich der Λ_{max}-Werte unterschiedlich para-substituierter Carbokationen (Wellenlängen in nm)

Ausgangscarbinole



Lösungsmittel				Lösungsmittel	
BF_3-CH_2Cl_2	H_2SO_4			H_2SO_4	BF_3-CH_2Cl_2
502	502	R'=R'''=H R''=CH_3	R'=R''=H R'''=CH_3 [1]	499	502
508	507	R'=R''=CH_3 R'''=H	R''=R'''=CH_3 R'=H	506	507
524	526 (S) 495	R'=R'''=H R''=C_6H_5	R'=R''=H R'''=C_6H_5 [1]	527	530 496 (S)

[1]) (17)

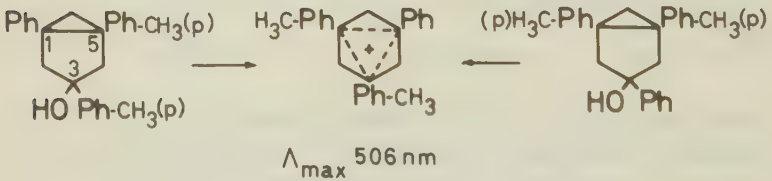


Abb.18

Als Maß für die Stabilität der erzeugten Kationen kann die Zeit $\tau_{1/2}$ dienen, nach der die Extinktion auf die Hälfte ihres Anfangswertes gesunken ist (Tab.5,S. 37).Als auffallend stabil zeigten sich das Kation aus 8f (1.3.5-Tritolyl-Bicyclo-(3.1.0)hexanol) und das Kation aus 8b (1.5-Diphenyl-3-Trifluormethylphenyl-Bicyclo(3.1.0)hexanol). In H_2SO_4- und FSO_3H-SbF_5-Lösung erwiesen sich sämtliche Kationen als außer-

Tab. 5	Ausgangsalkohol in $BF_3(C_2H_5O)_2$-CH_2Cl_2	$\tau_{1/2}$(Stunden) der Carbokationen
	8a	1
	8d	5
	8f	72
	8b	> 72

ordentlich stabil, besonders wenn man sie bei 0°C aufbewahrte. Die Extinktionen waren noch mehrere Tage unverändert. Hierbei waren wiederum die Kationen von 8b und 8f am beständigsten.

5.3 Leitfähigkeitsmessung an cis-1.3.5-Triphenyl-Bicyclo-(3.1.0)hexanol-(3) in Bortrifluoridaetherat-Chloroform

5.3.1 Leitfähigkeit und Dissoziationskonstante

Leitfähigkeitsmessungen gelten als die klassische Methode zur Ermittlung von Dissoziationskonstanten K_{Diss}. Die K_{Diss} dient dabei zur Beschreibung des Gleichgewichts zwischen Ionen und den durch Zusammentreten dieser Ionen entstehenden Einheiten; letztere können auch Ionenassoziate, z.B. Ionenpaare sein. Da bei der Leitfähigkeitsmessung nur freie Ionen registriert werden, ist in den undissoziierten Molekülen (schwacher Elektrolyte) der Anteil der Assoziate mitenthalten und eine Unterscheidung zwischen undissoziierten Molekülen und Assoziaten ist mit Leitfähigkeitsmessungen allein nicht möglich. Durch die Wahl geeigneter Lösungsmittel mit großer Dielektrizitätskonstante (DK) und mit spezifischer, die Dissoziation begünstigender Solvatation läßt sich die Ionenpaarbildung verhindern bzw. herabsetzen.

Die schwefel-bzw. fluorsulfonsauren Lösungen, in denen NMR- und UV-spektroskopisch Carbokationen nachgewiesen wurden, erfüllen diese Bedingungen gut. Die hohe Eigenleitfähigkeit

dieser Lösungsmittel ($\varkappa_{H_2SO_4} = 10^{-2}\,\Omega^{-1}cm^{-1}$) begrenzt jedoch die Bestimmung von K_{Diss} durch Leitfähigkeitsmessungen. Wir führten daher die Leitfähigkeitsmessung im System Bortrifluoridätherat-Chloroform durch. Die geringe Eigenleitfähigkeit des Bortrifluoridätherats, $\varkappa^{25°}_{BF_3(C_2H_5)_2O} = 2{,}96 \times 10^{-4}\,\Omega^{-1}cm^{-1}$ wird durch Zusatz von Chloroform (DK=4,5) auf ca. $2{,}5 \times 10^{-5}\,\Omega^{-1}cm^{-1}$ gesenkt. Chloroform hatte sich schon bei den UV-Messungen als kationenstabilisierend erwiesen.

Zur angenäherten Bestimmung der Dissoziationskonstanten für den hier vorliegenden Fall vernachlässigen wir in der folgenden Ableitung die interionischen Wechselwirkungskräfte, d.h. wir setzen die mittleren Aktivitätskoeffizienten annähernd gleich eins ($f_\pm \approx 1$). Das führt im Ergebnis zu einer konzentrationsabhängigen Dissoziationskonstanten (vgl. 6.3, S. 50). Beim Lösen des cis-1.3.5-Triphenyl-Bicyclo(3.1.0)hexanols, hier mit ROH bezeichnet, im Lösungsmittelsystem $BF_3(C_2H_5)_2O$-$CHCl_3$, stellen sich folgende Gleichgewichte ein:

$$ROH + S \rightleftharpoons (R^+SOH^-) \rightleftharpoons R^+ + SOH^-$$

S: Lewissäure, z.B. BF_3

(R^+SOH^-): Ionenpaare

Für die Dissoziationskonstante K_{Diss} ergibt sich bei Anwendung des MWG Gleichung 1:

$$K_{Diss} = \frac{[R^+][SOH^-]}{[ROH]\,[S]} = \frac{[R^+]^2}{(c_{ROH} - [R^+])(c_S - [R^+])} \qquad (Gl.1)$$

wenn $c_{ROH} = [R^+] + [ROH]$

$c_S = [S] + [SOH^-]$ und

$[R^+] = [SOH^-]$ ist.

$c_{ROH,\,S}$: Analytische Konzentrationen des Alkohols bzw. der Lewissäure

$[ROH]$: Gleichgewichtskonzentrationen von ROH

Für die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ dieser Lösung erhält man unter der Voraussetzung, daß es sich um eine binäre Lösung handelt, d.h. falls nur R^+ und SOH^- vorhanden sind, Gleichung 2:

$$\varkappa = \Lambda_{R^+}[R^+] + \Lambda_{SOH^-}[SOH^-] = \Lambda[R^+] \qquad (Gl.2)$$

wobei Λ_{R^+} und Λ_{SOH^-} die Ionenleitvermögen bzw. $\Lambda = \Lambda_{R^+} + \Lambda_{SOH^-}$ die Aequivalentleitfähigkeit bedeuten.

Setzt man die aus Gleichung 2 folgende Beziehung $[R^+] = \frac{\varkappa}{\Lambda}$ in Gleichung 1 ein, ergibt sich Gleichung 3 bzw. 4.

$$\frac{1 - K_{Diss}}{K_{Diss}} \cdot \frac{\varkappa^2}{\Lambda(c_{ROH} + c_S)} + \varkappa = \frac{\Lambda c_{ROH}\, c_S}{c_{ROH} + c_S} \qquad (Gl.3)$$

$$\varkappa(c_{ROH} + c_S) = \Lambda c_{ROH}\, c_S - \frac{1-K_{Diss}}{K_{Diss}\,\Lambda} \cdot \varkappa^2 \qquad (Gl.4)$$

Gleichung 4 besitzt die Form einer Geraden $y = ax + b$, wenn man $y = \varkappa(c_{ROH} + c_S)$, $x = -\varkappa^2$, $b = \Lambda c_{ROH}\, c_S$ (Gl.5)

und $a = \frac{1 - K_{Diss}}{K_{Diss}\,\Lambda}$ (Gl.6) setzt.

Trägt man $\varkappa(c_{ROH} + c_S)$ gegen $-\varkappa^2$ auf, erhält man eine Gerade, aus deren Ordinatenabschnitt b und dem Anstieg a die Größen Λ und K_{Diss} ermittelt werden können (Gl.5 und Gl.6).

5.3.2 Messmethodik und Messdaten

Zur Messung der spezifischen Leitfähigkeit $\varkappa$ wurde eine thermostatisierte Eintauch-Messzelle mit einer Platin-Platinmohr-Elektrode verwendet (vgl.7,S.63). Die Platin-Elektrode lag als unbekannter Widerstand R_x an der Leitfähigkeitsmessbrücke. $\varkappa$ ergibt sich dann aus der Beziehung $\varkappa = \frac{C}{R_x}$, wobei C die Zellkonstante bedeutet, die mit n/10 - KCl-Lösung bestimmt wurde. Die Konzentrationen c_{ROH} des im

Lösungsmittelsystem Bortrifluoridätherat-Chloroform gelösten cis-1.3.5-Triphenyl-Bicyclo(3.1.0)hexanols reichten von 3 x 10^{-1}Mol/l bis 5 x 10^{-4}Mol/l. Von der gemessenen Leitfähigkeit dieser Lösungen wurde jeweils die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittelsystems abgezogen (Tab.12, S.64).
Man erhält nach Gleichung 4,S.39 eine Gerade (Abb.19) mit dem Anstieg a= - 2,39 x 10^{1} ValΩ/cm^2 und dem Ordinatenabschnitt b= 1,70 x 10^{-9} Val/$cm^4\Omega$. Daraus lassen sich die jeweiligen Aequivalentleitfähigkeiten Λ nach Gleichung 5 bzw. die Dissoziationskonstanten nach Gleichung 6, S.39 ermitteln. Für die K_{Diss} ergibt sich damit der arithmetisch gemittelte Wert von K_{Diss}= 2,5 x 10^{-1}.
Eine Zusammenfassung der Messwerte und der berechneten Größen enthält Tab.6, S.41 .

c_{ROH} (Mol/l)	$\varkappa \times 10^5$ ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)	$(c_{ROH} + c_S) \times 10^6$ ($\frac{Val}{cm^4\Omega^{-2}}$)	$-\varkappa^2$ ($\Omega^{-2}\ cm^{-2}$)	Λ ($\frac{cm^2}{\Omega Val}$)	$K_{Diss} \times 10^1$
3×10^{-1}	3,22	25,80	- 10,18	0,0113	7,87
1×10^{-1}	2,43	14,58	- 5,90	0,0340	5,50
7×10^{-2}	2,07	11,80	- 4,29	0,0486	4,60
5×10^{-2}	1,66	9,13	- 2,76	0,0680	3,80
3×10^{-2}	0,97	5,14	- 0,94	0,1133	2,69
1×10^{-2}	0,47	2,40	- 0,22	0,3400	1,10
8×10^{-3}	0,37	1,88	- 0,14	0,4250	1,00
5×10^{-3}	0,51	2,58	- 0,26	0,6800	0,58
3×10^{-3}	0,45	2,26	- 0,20	1,1340	0,40
1×10^{-3}	0,26	1,30	- 0,07	3,4000	0,12
5×10^{-4}	0,25	1,25	- 0,06	6,8000	0,10

Tab. 6 Gemessene und berechnete Größen zur Ermittlung von K_{Diss} nach Gl. 4, S.39

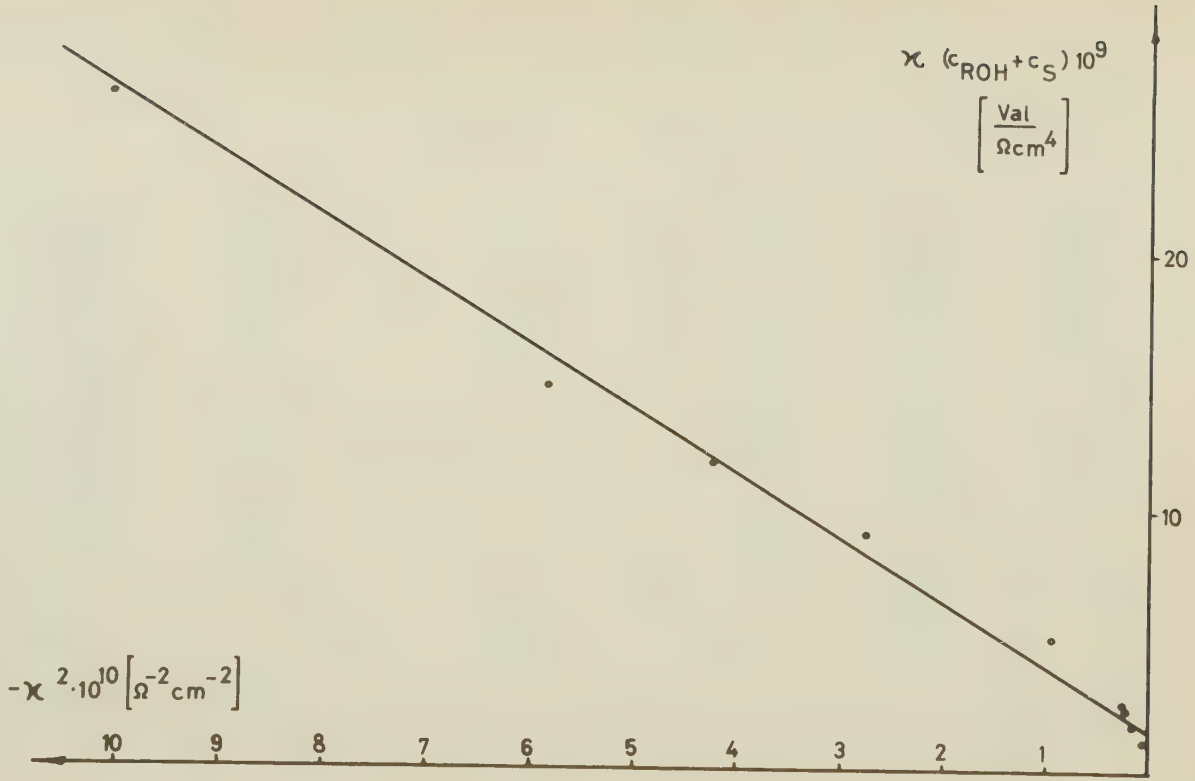


Abb. 19 Ermittlung der K_{Diss} aus Leitfähigkeitsmessungen nach Gl. 4, S. 39

6 Diskussion der Ergebnisse

6.1 ^{1}H-NMR-Tieftemperaturspektren

Anhand der ^{1}H-NMR-Tieftemperaturspektren des cis-1.3.5-Triphenyl-Bicyclo(3.1.0)hexanols in superacider Lösung sollte zwischen entstandenen "Entarteten Carbokationen" und "nichtklassischen" Carbonium Ionen unterschieden werden. Abb.15 (S.32) zeigt, daß bis minus 100°C die Drei- und Fünfringprotonen des Bicyclohexylsystems (Abb.13, S.23) äquivalent bleiben. Die Aequivalenz der Protonen der Positionen 2, 4 und 6 muß dabei im Zusammenhang mit der NMR-Zeitskala betrachtet werden. Deshalb sollen zunächst die Grenzen der NMR-Spektroskopie für das vorliegende Problem aufgezeigt werden.

Die chemischen Verschiebungen in den NMR-Spektren entsprechen sehr kleinen Energiedifferenzen ΔE. Nach dem Unschärfeprinzip bedarf die Messung kleiner ΔE gewisser Zeitintervalle. Im Gegensatz zur UV-, IR- oder PE-Spektroskopie (vgl. S.7) ist nun die Lebensdauer der angeregten Zustände bei der Kernresonanz recht lang. Das bedeutet, daß die Lebensdauer Δt einer Verbindung bei der NMR-Spektroskopie eine wesentliche Rolle spielt. Da die Messdauer nicht länger sein kann als sich die Teilchen im Mittel im angeregten Zustand aufhalten, ist die Unsicherheit in der Frequenz ν, d.h. die natürliche Linienbreite $\Delta\nu$, von der Größe $1/\Delta t$, da aus $\Delta t \cdot \Delta E \approx h/2\pi$ mit $\Delta E = h \cdot \Delta\nu$ für $\Delta\nu \approx h/2\pi\,\Delta t$ folgt.
Es gibt nun schnelle chemische Reaktionen, bei denen die Lebensdauer der einzelnen chemischen Formen kleiner ist als die Lebensdauer der angeregten Zustände im NMR-Spektrometer. Jenseits einer bestimmten Umwandlungsgeschwindigkeit lassen sich daher Mischungen von z.B. schnellen Valenzisomeren und statischen Resonanzhybriden nicht voneinander unterscheiden.

Aus der Gestalt- und Lageänderung der NMR-Signale bei mehreren Temperaturen können im allgemeinen die kinetischen Daten

für die betrachteten Gleichgewichtsprozesse aufgrund quantenmechanischer Betrachtungen (29) abgeleitet werden. Bei den hier vorliegenden NMR-Spektren von 8a ändern sich Signalform und -lage im gemessenen Temperaturbereich von minus 30° bis minus 100°C nicht. Damit ergibt sich die Frage, ob ein "Entartetes Carbokation" ausgeschlossen werden kann, oder ob die Lebensdauer Δt der Gleichgewichtsstrukturen des "Entarteten Carbokations" (Abb. 20) trotz Abkühlung des Systems auf

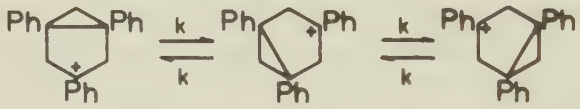


Abb. 20

minus 100°C noch so klein ist, bzw. die Geschwindigkeitskonstante k so groß ist ($k = 1/\Delta t$), daß es sich bei den beobachteten Peaks noch um gemittelte Signale handelt. Es läßt sich hierzu folgendes abschätzen:
Die Bedingung, bei der zwei Signale im NMR-Spektrum getrennt registriert werden, ist $\Delta t \gg 1/\Delta\nu$; wenn eine ausgemittelte Signallage der betreffenden Protonen beobachtet wird, ist $\Delta t \ll 1/\Delta\nu$ (30). Dabei ist $\Delta\nu$ (Hz) der Unterschied der chemischen Verschiebungen der entsprechenden Protonensignale, die bei Aenderung der Lebensdauer Δt der Komponenten koaleszieren oder aufspalten. $\Delta\nu$ wird dem ^{1}H-NMR-Spektrum des cis-1.3.5-Triphenyl-Bicyclohexanols (Abb.13, S.23) mit 200Hz entnommen.

Nimmt man an, daß das Singulett bei $\delta = 2{,}36$ ppm im Tieftemperaturspektrum (Abb.15, S.32), dem wir die sechs Ringprotonen des Bicyclohexylsystems zuordnen, einem ausgemitteltem Signal aus Drei- und Fünfringprotonen des "Entarteten Carbokations" entspricht, gilt $\Delta t \ll 1/200$.
Man kann daher folgende Aussage treffen: Die Lebensdauer der im Gleichgewicht befindlichen klassischen Kationen eines "Entarteten Carbokations" der Abb.20 ist bei minus 100°C wesent-

lich kleiner als 5×10^{-3} sec. Das ist gleichbedeutend mit der Aussage, daß die Geschwindigkeitskonstante k bei minus 100°C wesentlich größer sein muß als 200 sec^{-1} ($k \gg 200 sec^{-1}$).

Einen Anhaltspunkt, welche Größenordnung für k bei derartigen schnellen Umwandlungen von Kationen im Bicyclohexylsystem zu erwarten wäre, kann der Vergleich mit dem Heptamethyl-Bicyclo-(3.1.0)hex-3-en-2-yl-Kation liefern (Abb.21). CHILDS und WINSTEIN (31) fanden für dieses Kation, das fünffache Kohlenstoffentartung zeigt, bei minus 89°C in FSO_3H-SO_2ClF-Lösung für die Umlagerungen eine Geschwindigkeitskonstante von $k = 97 sec^{-1}$.

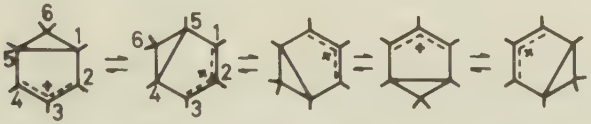


Abb. 21

Der Vergleich zeigt - mit dem Vorbehalt, daß es sich neben unterschiedlicher Substitution auch um einen anderen Umlagerungsmechanismus handelt - daß eine Geschwindigkeitskonstante $k \gg 200 sec^{-1}$ nicht sehr wahrscheinlich erscheint.
Geht man ferner davon aus, daß WINSTEIN beim unsubstituierten Bicyclohexylsystem unter Solvolysebedingungen ein "Entartetes Carbokation" eindeutig ausschließen konnte, daß die Phenylsubstituenten ein THC-Kation stabilisieren (38) und das Kation in einem stabilisierenden Medium vorliegt, gewinnt die zweite Möglichkeit, das ^{1}H-NMR-Tieftemperaturspektrum zu interpretieren, an Wahrscheinlichkeit. Danach handelt es sich um das nichtklassische THC-Kation (Abb.6a, S.11), das auch bei noch tieferen Temperaturen im NMR-Spektrum keine Aufspaltung der Signale zeigen würde.

6.2 Elektronenspektren

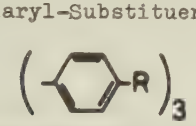
Elektronenspektren können über die genaue Struktur von Carbokationen wenig aussagen, da eine exakte Vorausberechnung der Spektren von komplexen Chromophoren in Lösung noch nicht möglich ist. Absorptionsbanden im ultravioletten oder sichtbaren Bereich können zwar im allgemeinen zum Nachweis von Kationen dienen, häufig wurden damit in früheren Arbeiten aber andere Kationen nachgewiesen als die vermuteten. Erst der Vergleich von NMR-und Elektronenspektren, die unter gleichen Bedingungen aufgenommen wurden, erlaubt eine zuverlässige Zuordnung von Absorptionsbanden der Elektronenspektren zu den in NMR-Spektren beobachteten Kationen.

Aus apparativen Gründen konnten wir die Elektronenspektren (Tab.3, S.35)nicht bei tiefen Temperaturen aufnehmen. Trotzdem ordnen wir das bei 25°C aufgenommene Elektronenspektrum des cis-1.3.5-Triphenyl-Bicyclo(3.1.0)hexanol-(3) in FSO_3H-SbF_5 dem Kation zu, das wir bei minus 100°C im ^{1}H-NMR-Spektrum beobachten konnten (Abb.15,S.32) und aus dem gleichen Alkohol in SbF_5-FSO_3H-SO_2ClF-Lösung erzeugten. Folgende experimentelle Beobachtungen sprechen für diese Zuordnung:

a) Die ^{1}H-NMR-Spektren des Alkohols bei plus 25°C (17) und bei minus 100°C zeigen das gleiche (nichtklassische)Kation. (Die ^{1}H-NMR-Tieftemperaturspektren der Alkohole 8b bis 8g wurden noch nicht untersucht. Da die Alkohole aber analoge Elektronenspektren liefern wie 8a, kann angenommen werden, daß sie auch analoge Kationen bilden).

b) Es ergeben sich Analogien zwischen den gemessenen Λ_{max}-Werten der Elektronenspektren von 8a bis 8g in saurer Lösung und denen entsprechender Triarylmethyl-und Triarylcyclopropenyl-Kationen. Tab.7 zeigt die Λ_{max}-Werte der verglichenen Carbokationen. Gemeinsam ist für die drei Kationen die steigende bathochrome Verschiebung bei Substitution mit Methyl- bzw. Phenylgruppen. Der Uebergang von den an den Phenylringen unsubstituierten Kationen zu den p-monosubstituierten

Tab. 7 Vergleich der Λ_{max}-Werte [1),5)] von 1.3.5-triarylierten THC-, Triarylmethyl- und Triarylcyclopropenyl-Kat - ionen (Wellenlängen in nm)

Triaryl-Substituenten 	2)	3)	4)
R:R'=R''=R'''=H	489	431, 404	320, 307
R'=R''=H,R'''=CH_3	502	450	327, 312
R'=H,R''=R'''=CH_3	507		332, 316
R'=R''=R'''=CH_3	520	452	336, 320
R'=R''=H,R'''=C_6H_5	524,495(S)	475	- -
R'=H,R''=R'''=C_6H_5	-[6)]	500	- -[6)]
R'=R''=R'''=C_6H_5	-	510	- -

1) In H_2SO_4 2) cis-Alkohole als Ausgangsverbindungen 3) (34) 4) in CH_3CN-$HClO_4$(33) 5) stärkste Bande unterstrichen 6) noch nicht synthetisiert

Kationen ist dabei am stärksten bei den Triphenylmethyl- und bei den nichtklassischen THC-Kationen. Bei weiterer Substitution mit den gleichen Resten ist in allen drei Fällen die Aenderung in den Verschiebungen weniger groß.

Die nichtklassischen THC-Kationen zeigen im Vergleich zu den Triarylmethyl-Kationen eine Gesamtverschiebung von ca. 50 nm zu längeren Wellenlängen hin. Zwei Faktoren könnten diesen Befund erklären. Im THC-Kation sind die drei Phenylringe im Gegensatz zu denen im Triarylmethyl-Kation nicht mehr verdrillt, da die Kernabstände der Orthoprotonen der Phenylgruppen beträchtlich größer sind als im Triarylmethyl-Kation (17). Das bedeutet einen Gewinn an Mesomerieenergie. Außerdem ist das "π-Elektronengas" im nichtklassischen Kation weiter auseinandergezogen.

Die nichtklassischen THC-Kationen, wie auch die Triarylmethyl-

Kationen, absorbieren im wesentlich längerwelligen Bereich als die Triphenylcyclopropenyl-Kationen. BRESLOW hatte festgestellt, daß die Phenylreste den aromatischen Zustand des Cyclopropenyl-Systems nur wenig beeinflussen. Die Phenylreste scheinen demnach bei dem Trishomocyclopropenyl-Kation ähnlich wie bei dem Triphenylmethyl-Kation entscheidend zur Mesomerie und damit zur Stabilisierung beizutragen. Daher ist auch der Beitrag zur längerwelligen Verschiebung, den die Substitution mit z.B. einer Methylgruppe beim nichtklassischen THC-Kation (13 nm) bzw. beim Triphenylmethyl-Kation (19 nm) bewirkt, wesentlich größer als beim Triphenylcyclopropenyl-Kation (5 nm).

Die für die Triarylmethyl-Kationen bewährte Theorie der x-y-Banden von LEWIS ist weder für die Triphenylcyclopropenyl-Kationen (33) noch für die nichtklassischen THC-Kationen anwendbar. Das zeigt die Grenzen dieser Analogien.

c) Aus den in verschiedenen Positionen mit gleichen Resten substituierten Bicyclo(3.1.0)hexanolen ergeben sich in den Elektronenspektren identische λ_{max}-Werte (Tab.4, S.36). Die Bildung identischer Kationen deutet auf eine Wechselwirkung zwischen dem primär entstehenden positiven Zentrum am C-3-Atom und der 1.5-σ-Bindung des Cyclopropanringes hin. Daraus resultiert die Aequivalenz der C-Atome 1,3 und 5. Ueber die Art dieser Wechselwirkung, die zu nichtklassischen Carbonium Ionen oder "Entarteten Carbokationen" führen kann, läßt sich anhand der Elektronenspektren allein nichts aussagen. Andererseits könnte aber ein Gleichgewicht klassischer Carbenium Ionen die langwelligen Absorptionen nur schwer verständlich machen.

d) Der stabilisierende Einfluß von Substituenten auf die Kationen läßt sich mit nichtklassischen Strukturen vereinbaren. Aus den gemessenen Halbwertszeiten für die Extinktionen in Bortrifluorid-Aetherat (Tab.5, S.37) geht hervor, daß das mit drei Methylgruppen substituierte 1.3.5-Triphenyl-THC-Kation besonders stabil ist. Als ebenso stabil

erwies sich das 1.5-Diphenyl-3-Trifluormethylphenyl-THC-Kation.
Diese zunächst widersprüchlich [+])erscheinende Beobachtung läßt sich verständlich machen, wenn man die von DEWAR für nichtklassische Kationen verwandte Formulierung als π-Komplexe (36) betrachtet (Abb.22). Daraus geht hervor, daß Elektronendonatoren in 1.5-Stellung eine erhöhte Partizipation

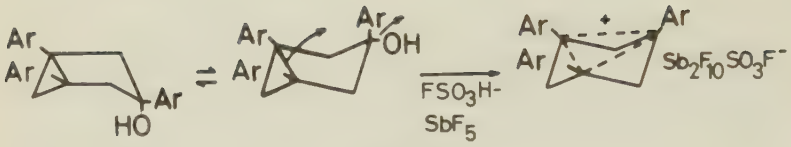
Abb. 22

der 1.5-σ-Bindung an der positiven Ladung des C-3-Atoms bewirken müßten. Umgekehrt müßten Gruppen mit elektronenent - ziehender Wirkung am C-3-Atom gleichfalls die Delokalisation der 1.5-Bindung unterstützen. Das erste scheint beim symmetrisch 1.3.5-Tritolyl-, das letztere beim 1.5-Diphenyl-3-Trifluormethylphenyl-THC-Kation der Fall zu sein. Elektronendonatoren in 1.5-Stellung und Elektronenacceptoren in 3-Stellung im gleichen Molekül müßten demzufolge ein außerordentlich stabiles Kation erzeugen.

Die stabilisierende Wirkung von Elektronendonatoren in 1.5-Stellung steht in Uebereinstimmung mit der von WINSTEIN beobachteten Erhöhung der Solvolysegeschwindigkeiten des 1.5-methylsubstituierten (Abb.4a, S.9) gegenüber dem unsubstituierten Bicyclohexylsystem (13).

Abschließend kann man die Bildung der nichtklassischen THC-Kationen aus den cis-oder trans-Alkoholen folgendermaßen formulieren (Abb.23,S.50):

[+])Die CF_3-Gruppe besitzt im allgemeinen auf Carbokationen eine destabilisierende Wirkung.



Boot-cis-ROH Sessel-cis-ROH

Ar: Arylrest

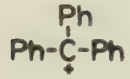
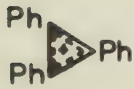
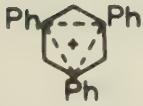
Abb. 23

Die Bildung der THC-Kationen erfolgte unter den hier angewandten Bedingungen sowohl von den cis- als auch von den trans-Alkoholen. Der Grund dürfte in der Stabilisierung durch die Arylsubstituenten und durch das Medium zu suchen sein. Da im vorliegenden Medium die S_N-Reaktion des Lösungsmittels mit dem Kation entfällt, stehen auch bei den trans-Alkoholen die entstehenden freien p-Orbitale am C-3-Atom zur Ueberlappung mit den Orbitalen der 1.5- σ-Bindung zu THC-Kationen zur Verfügung.

6.3 Leitfähigkeitsmessung

Die Leitfähigkeitsmessung als Funktion der Konzentration erfaßt die in der Lösung vorliegenden freien Ionen und führt damit direkt zur Dissoziationskonstanten. Wie die Tab.6, S.41 zeigt, ist die K_{Diss} tatsächlich keine Konstante, sondern sie ist auch noch in sehr verdünnter Lösung konzentrationsabhängig. Wir führen diese Abweichung von der Konstanz auf die Vernachlässigung der Aktivitätskoeffizienten f im Ansatz für die Gl.3, S.39 zurück, denn die thermodynamische Konstante K für das Gleichgewicht $ROH + S \rightleftharpoons R^+ + SOH^-$ ergibt sich als Produkt von K_{Diss} und dem Ausdruck $\frac{f_{R^+} \cdot f_{SOH^-}}{f_{ROH}}$, der als Maß der interionischen Wechselwirkung selbst konzentrations-

Tab. 8 Vergleich der Gleichgewichtskonstanten von 1.3.5-Triphenyl-THC-,Triphenylmethyl- und Triphenylcyclopropenyl-Kationen

Carbokation	Gleichgewichts-konstante	Lösungs-mittel	Literatur
	$4{,}4 \times 10^{-4}$	CH_3NO_2	(34)
	1×10^{-3}	CH_3CN-H_2O	(1)
	$2{,}5 \times 10^{-1}$	$BF_3-CH_2Cl_2$	

abhängig ist. Damit muß sich auch K_{Diss} mit der Konzentration ändern, wenn K konstant bleiben soll. Bei der ermittelten K_{Diss} handelt es sich also nur um eine angenäherte Bestimmung.

Die Dissoziationskonstanten stellen ein Maß für die Stabilität der Kationen dar, wobei unter "Stabilität" in diesem Zusammenhang nur die Tendenz der fraglichen Verbindungen verstanden wird, im Gleichgewicht als Kationen vorzuliegen. Ein Vergleich (Tab.8) mit gemessenen p_K- bzw. K_{Diss}-Werten für die Triphenylmethyl- bzw. Triphenylcyclopropenyl-Kationen zeigt, daß die Tendenz zur Bildung von nichtklassischen 1.3.5-Triphenyl-THC-Kationen größer ist als die für die beiden anderen Kationen. Dabei muß berücksichtigt werden, daß Gleichgewichtskonstanten nur vergleichbar sind, wenn sie in ähnlichen Medien und bei ähnlichen Konzentrationen gemessen wurden. Hierbei haben nicht nur die Dielek-

trizitätskonstanten allein Einfluß auf das Ionisations- bzw. Dissoziationsvermögen, sondern das Solvatationsvermögen des Lösungsmittels spielt eine entscheidende Rolle (35). So läßt sich die relativ große K_{Diss} für das nichtklassische Kation durch die außerordentlich große Stabilisation des Anions durch Koordination mit dem Bortrifluorid verstehen. (Für $X^- + BF_3 \longrightarrow BF_3X^-$ sind die aus thermodynamischen ΔH-Messungen ermittelten Stabilisationsenergien für $X = F^-$ bzw. OH^- mit 75 bzw. 79 kcal etwa gleich groß (35)).
Der stabilisierende Einfluß der p-Methylsubstituenten auf das Kation andererseits, wie er z.B. in der beträchtlichen Zunahme der pK-Werte bei den entsprechend methylsubstituierten Triphenylmethyl-Kationen zu beobachten ist (34) und wie er sich auch bei den anderen THC-Kationen aus den Alkoholen 8c, 8d und 8e zeigen sollte, wurde bisher noch nicht untersucht.

6.4 Schlußbemerkung

Die unter 6.1 bis 6.3 diskutierten Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß es sich bei den hier beobachteten Carbokationen um nichtklassische 1.3.5-triarylierte THC-Kationen (1.3.5-Triscyclohexonium Ionen) handelt. Die positive Ladung bzw. die 1.5-Cyclopropanbindung muß, wie aus den ^{1}H-NMR- und Elektronenspektren hervorgeht, über drei C-Atome delokalisiert sein. Dabei entsteht, wie die ^{1}H-NMR-Tieftemperaturspektren zeigen, ein statischer Resonanzhybrid mit drei pentakoordinierten Kohlenstoff-Zentren.

Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen an gefrorenen superaciden Lösungen oder an isolierten Salzen dieser Carbokationen mit der Möglichkeit, über trivalente und

pentakoordinierte Kohlenstoff-Zentren eindeutige quantitative Aussagen [+] zu machen, sollten diese Ergebnisse bestätigen.

[+] Für die weniger elektropositiven penta-bzw. tetrakoordinierten C-Atome von Carbonium Ionen liegt die Kohlenstoff-1s-Elektronen-Bindungsenergie bei ca. 1,1 eV im Vergleich zu 5 eV für die elektropositiveren trivalenten Carbenium-Kohlenstoffzentren (5).

7. Experimenteller Teil

Die Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen:
Elektronenspektren: Beckmann DK-2 und Leitz-Unicam S.P.800 in Glas- bzw. Quarzküvetten der Schichtdicke 1cm.

Massenspektren: Varian M-66 Mass Spectrometer bei einer Energie von 70 eV.

Kernresonanzspektren: Varian A 60 (Betriebsfrequenz 60 MHz) und Varian XL 100 (Betriebsfrequenz 100 MHz)
Lösungsmittel: $CDCl_3$, TMS als interner Standard. Bei der Messung in superacider Lösung wurde Methylenchlorid als interner Standard und als Locksignal im Homolock verwandt.

Zur Leitfähigkeitsmessung diente ein Leitfähigkeitsmesser vom Typ LBR der Firma WTW, Weilheim-Oberbayern und eine Eintauch-Meßzelle, Typ LTA.

Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

7.1 Synthese der 1.5-Diaryl-Bicyclo(3.1.0)hexanone-(3)

Für die 1.5-Diaryl-Bicyclo(3.1.0)hexanone verlief die Synthese nach Abb.9, S.15 im wesentlichen unabhängig von Art und Grad der Substitution auf die gleiche Weise. Daher sei hier als Beispiel für alle übrigen Verbindungen die Synthese des 1.5-Ditolyl-Bicyclo(3.1.0)hexanons angegeben. Eine Zusammenfassung der Schmelzpunkte aller übrigen Synthesezwischenstufen ist auf S.59 zu finden.

a) p,p'-Dimethylbenzil (Tolil)

100 g Harnstoff und 500 g $AlCl_3$ werden im Dreihals-Kolben vorsichtig zusammengegeben. Nach Abkühlen der Schmelze wird eine Stunde HCl eingeleitet und nach Abkühlen auf 5-10°C

langsam ein Gemisch aus 126 g (1 Mol) Oxalylchlorid und 185 g (2 Mol) Toluol zugetropft. Nach 4-stündigem Rühren wird auf Eis gegossen. Der Niederschlag wird abgesaugt, in Aether aufgenommen, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert.

Schmp. 102° Ausbeute: 127 g (55% d.Th.)

p-Methyldesoxybenzoin

Zu 16 g (0,12 Mol) $AlCl_3$ in 50 ml Toluol werden unter Kühlen und Rühren 15,5 g (0,1 Mol) Phenylacetylchlorid in 50 ml Toluol langsam zugetropft und leicht erwärmt und 24 Std. stehengelassen. Nach Zugabe von Eis wird mit HCl versetzt und mit Benzol ausgeschüttelt. Die Extrakte werden mit Wasser, Natronlauge und Wasser gewaschen. Umkristallisation aus Alkohol.

Schmp. 109° Ausbeute: 30 g (60% d.Th.)

p-Methylbenzil (analog dazu p-Phenylbenzil)

Zu 21,1 g (0,1 Mol) p-Methyldesoxybenzoin, gelöst in 100 ml Dioxan, tropft man 11 g SeO_2 in 75 ml Dioxan und 5 ml Wasser. Temperatur unter 20° halten. Nach 6-stündigem Kochen am Rückfluß wird heiß filtriert. Nach Destillation im Vakuum kristallisiert man aus Alkohol um.

Schmp. 31° Ausbeute: 20 g (95% d.Th.)

b) 4-Hydroxy-3.4-Ditolyl-Δ^2-cyclopentenon-(1)

0,5 Mole p,p'-Dimethylbenzil (119,2 g) und 1,5 Mole (87 g) p.A.Aceton werden mit 0,3 ml Alkohol und 1 ml KOH (33%ig) bis zur völligen Auflösung des Tolils gerührt. Die leicht exotherme Reaktion läuft unter Dunkelbraunfärbung ab. Anschließend wird 2 Std. bis zum Abkühlen auf Zimmertemperatur gerührt. Nach Zugabe von ca. 30 ml KOH (33%ig) wird im Wasserbad auf 60 - 70° erwärmt und unter leichtem Rückfluß ca. 2 Std gekocht. Es wird in heißes Wasser eingegossen

und die festgewordene Substanz mit heißem Benzol aufgenommen und das Wasser azeotrop abdestilliert. Umkristallisation aus Benzol-Ligroin.

Schmp. 170° Ausbeute: 70% d.Th.

c) 4-Chlor-3.4-Ditolyl-Δ^2-cyclopentenon

30 g (0,1 Mol) 4-Hydroxy-3.4-Ditolyl-Δ^2-cyclopentenon-(1) werden mit 71 ml Acetylchlorid versetzt und unter CO_2- Einleiten bei 33° bis zur völligen Auflösung gerührt (ca.48 Std.). Ueberschüssiges Acetylchlorid und Essigsäure werden im Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur entfernt. Der Rückstand wird in Benzol aufgenommen. Bei Zusatz von Ligroin oder Pentan fällt die Substanz ölig aus. Sie ist licht- und wasserempfindlich.

Ausbeute: ca. 30% d.Th.

d) 3.4-Ditolyl-Δ^3-cyclopentenon

5 g 4-Chlor-3.4-Ditolyl-Δ^2-cyclopentenon werden in 350 ml Benzol-Aether (1:1) und 8 ml Eisessig gelöst. Unter Rühren werden 40 g Zn-Staub in Portionen zugegeben und noch 30 Min. gerührt. Es wird vom Zn-Staub abgesaugt, mit Aether-Benzol nachgewaschen. Die organische Phase wird mit Wasser, Natriumcarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Verdampfen des Lösungsmittels kristallisiert man aus Benzol-Ligroin bei möglichst niedriger Temperatur um.

Schmp. 133° Ausbeute: 45% d.Th.

e) 3.4-Ditolyl-Δ^3-cyclopentenol-(1)

Zu einer Mischung von 3 g Lithiumaluminiumhydrid in 250 ml absoluten Aether wird eine Lösung von 10 g (0,04 Mol) des 3.4-Ditolyl-Δ^3-cyclopentenons in 150 ml absoluten Benzol tropfenweise unter Rühren und Kühlen (1 Std.) zugegeben und noch eine Stunde am Rückfluß erhitzt. Zur abgekühlten Lösung gibt man nacheinander Essigester, Wasser und verdünnte Salzsäure hinzu. Die organische Phase wird zweimal mit Wasser

gewaschen und das Lösungsmittel abdestilliert. Umkristallisation aus Benzol-Ligroin.

Schmp. 104° Ausbeute: 80% d.Th.

f) 1.5-Ditolyl-Bicyclo(3.1.0)hexanol-(3)

Eine Mischung aus 21,6 g (0,08 Mole) Methylenjodid, 6,5 g (0,1 Mol) Zink-Kupfer-Katalysator (s.u.) und 0,1 g Jod werden in 60 ml absoluten Aether 1 Std. am Rückfluß erhitzt. Zu dieser Mischung werden 10,5 g (0,04 Mole) 3.4-Ditolyl-Δ^3-cyclopentenol in 30 ml absoluten Aether zugegeben. Nach 1- bis 2-wöchigem Kochen am Rückfluß wird von anorganischen Niederschlägen abfiltriert. Die Aetherlösung wird nacheinander mit 5%iger HCl, 5%iger $NaHCO_3$-Lösung und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wird aus Benzol-Pentan umkristallisiert.

Schmp. 50-52° Ausbeute: ca. 10% d.Th.

Zink-Kupfer-Katalysator

32,8 g (0,5 Mol) Zn-Pulver wurden nacheinander gewaschen mit 3%iger HCl (4 x 25 ml), destilliertem Wasser (4 x 30 ml), wässriger 2%iger Kupfersulfatlösung (2 x 50 ml), destilliertem Wasser (4 x 30 ml), Aethanol (4 x 30 ml) und absolutem Aether (5 x 20 ml). Der Katalysator wird auf einem Büchnertrichter trockengesaugt und anschließend im Vakuum bei 25° getrocknet.

g) 1.5-Ditolyl-Bicyclo(3.1.0)hexanon-(3)

Zum Chromtrioxyd-Pyridin-Komplex (s.u.) werden 3 g des 1.5-Ditolyl-Bicyclo(3.1.0)hexanols in 20 ml Pyridin unter Kühlen und Rühren zugetropft. Die Mischung wird noch 24 Std. bei Raumtemperatur gerührt und weitere 12 Std. stehen gelassen und anschließend in eine Mischung aus 100 ml Aether, 150 ml Benzol und 150 ml Wasser eingegossen. Nach Abtrennung der organischen Phase wird die wässrige Phase mit 100 ml Aether-Benzol-Mischung extrahiert. Die vereinigten organischen

Phasen werden mit verdünnter Schwefelsäure, Wasser, Natriumbicarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels kristallisiert man aus Benzol-Ligroin um.

Schmp. 136° Ausbeute: 90% d.Th.

Chromtrioxyd-Pyridin-Komplex

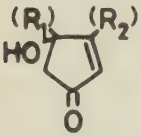
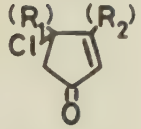
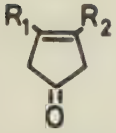
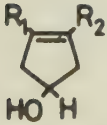
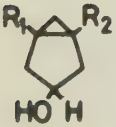
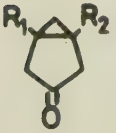
Zu 40 ml Pyridin werden bei 15 - 20° 4 g CrO_3 vorsichtig in Portionen unter Rühren zugegeben. Nachdem sich das erste Drittel des CrO_3 im Pyridin gelöst hat, fällt der gelbe Komplex aus. Die entstandene Suspension aus Komplex in Pyridin wird zur Oxidation eingesetzt.

7.2 Synthese der 1.3.5-Triaryl-Bicyclo(3.1.0)hexanole-(3)

Zu 1,4 g (0,2 Mole) Lithiumschnitzel in 50 ml absoluten Aether wurden unter Stickstoffatmosphäre 9,5 g Brombenzol zugetropft und noch eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Nach Filtrieren durch Glaswolle in einen mit Stickstoff gespülten Kolben wurden 5 g (0,02 Mole) 1.5-Diphenyl-Bicyclo(3.1.0)hexanon in Benzol-Aether (1:1) gelöst, zu der Phenyllithium-Lösung zugetropft und noch 3 - 5 Std. am Rückfluß gekocht. Nach Zersetzung mit Wasser unter Außenkühlung, Waschen der organischen Phase mit Wasser und Entfernen des Lösungsmittels erhält man einen ölig-kristallinen Rückstand.
Bei Umkristallisation mit Benzol-Ligroin fielen bei Zimmertemperatur Kristalle vom Schmp. 146° aus. Die Mutterlauge ergab nach längerem Stehen bei minus 15° Kristalle vom Schmp. 115°. Das Mengenverhältnis der beiden Isomeren lag bei 10:1.
Ausbeute: ca. 60% d.Th.

Die übrigen 1.3.5-Triaryl-Bicyclo(3.1.0)hexanole wurden ebenfalls in Aether-Benzol-Mischung (1:1) hergestellt. Die eingesetzten Ketonmengen betrugen 1 - 2 g.
Ausbeuten: 60 - 70% d.Th.
Die Tabellen 9, 10 und 11 zeigen die Analysendaten der dargestellten triarylierten Bicyclo(3.1.0)hexanole-(3) 8a - 8g.

Tab. 9 Synthese der 1.3.5-Triaryl-Bicyclo(3.1.0)hexanone-(3): Schmelzpunkte (in °C) der Synthesezwischenprodukte (vgl. Abb.9, S.15)

Substituenten R_1, R_2 / Zwischenprodukt	$R_1=R_2=C_6H_5$	$R_1=C_6H_5-CH_3$ $R_2=C_6H_5$	$R_1=R_2=C_6H_5CH_3$	$R_1=C_6H_5$ $R_2=(C_6H_5)_2$	$R_1=C_6H_5$ $R_2=C_6H_5-OCH_3$
R_1COCOR_2	95	31	106	105	63
	147	96 u.170	170	148-178	130-140
	119	75-95	Oel	Oel	-
	147	85	133	110	-
	102	55	104	105	-
	155	ca.30	52	150	-
	135	164	136	135	-

-Bicyclo(3.1.0) hexanol-(3)		Schmp. °C	Summenformel (Mol.Gew.)	Ber. C Gef. C	H H	Massenspektrum (M-H_2O)-Peak
1.3.5 -Triphenyl	cis-8a	146	$C_{24}H_{22}O$	88,31	6,79	308
			(326,3)	88,30	6,79	
1.3.5 -Triphenyl	trans-8a	115	$C_{24}H_{22}O$	88,31	6,79	308
			(326,3)	88,29	6,75	
1.5-Diphenyl-3-Trifluormethylphenyl	cis-8b	124	$C_{25}H_{21}OF_3$ +)	76,13	5,37	376
			(394,42)	76,10	5,30	
1.3-Diphenyl-5-Tolyl	cis-8c	126	$C_{25}H_{24}O$	88,20	7,12	322
			(340,47)	88,11	7,23	
1.5-Ditolyl-3-Phenyl	cis-8d	164	$C_{26}H_{26}O$	88,10	7,39	336
			(354,50)	87,72	7,58	
1.3-Ditolyl-5-Phenyl	cis-8e	100	$C_{26}H_{26}O$	88,10	7,39	336
			(354,50)	88,09	7,66	
1.3.5-Tritolyl	cis-8f	98	$C_{27}H_{28}O$	88,00	7,60	350
			(368,50)	87,96	7,62	
1.3-Diphenyl-5-Biphenylyl	cis-8g	114	$C_{30}H_{26}O$	89,51	6,51	384
			(402,51)	89,71	6,45	

+) F : Ber. 14,45
Gef. 14,30

Tab. 10 Schmelzpunkte und Analysendaten der dargestellten 1.3.5-Triaryl-Bicyclo(3.1.0)hexanole

Tab.11 Chemische Verschiebungen δ (ppm) der dargestellten 1.3.5-Triaryl-Bicyclo(3.1.0)hexanole-(3) 8a - 8g (in $CDCl_3$, TMS als interner Standard)

Verbindung	Aromatenprotonen (Multipletts)	Methylen-Ringprotonen (Dubletts)[1] 2 α	2 ß	Dreiringprotonen (Dubletts)[2] 6 α	6 ß
cis - 8a	7,00 - 7,70	2,60	3,12	2,42	1,64
trans-8a	7,00 - 7,60	2,68	2,89	1,23	2,21
cis - 8b	7,15 - 7,80	3,18	2,67	2,42	1,78
cis - 8c	6,90 - 7,70	3,06	2,53	2,28	1,62
cis - 8d	6,95 - 7,70	3,05	2,55	2,32	1,58
cis - 8e	6,97 - 7,55	3,08	2,58	2,30	1,59
cis - 8f	6,95 - 7,50	3,02	2,51	2,32	1,52
cis - 8g	7,15 - 7,70	3,13	2,63	2,46	1,70

1) $I_{2\alpha,\ 2ß} = 14$ Hz

2) $I_{6\alpha,\ 6ß} = 4{,}8$ Hz

7.3 ^{1}H-NMR-Spektren

7.3.1 ^{1}H-NMR-Tieftemperaturspektren

Substanzen: Die verwandte Fluorsulfonsäure wurde zweimal in einer Glasapparatur destilliert (Kp.163°/760 Torr). Die übrigen Substanzen wurden in der gelieferten Reinheit eingesetzt:
SO_2ClF (Firma Research, Org. and Inorg. Chemical Corp., Sheldon, Sun Valley, Kalifornien)
SbF_5 (Firma Schuchardt, München, 99% SbF_5)
CH_2Cl_2 (Firma Merck, Darmstadt, Uvasol für die Spektroskopie)

Die Herstellung der Säuremischung erfolgte in einer stickstoffdurchströmten Apparatur. Der Reinststickstoff wurde in einer Kühlfalle und einem Molekularsieb (4Å) getrocknet. Es wurde unter Wasserausschluß gearbeitet. Bei der Herstellung der Säuremischung wurde die Gleichung auf S.30 zugrunde gelegt und ein 20%iger Ueberschuß an FSO_3H/SbF_5 angewandt: Es wurden $0{,}339 \times 10^{-3}$ Mole (0,0196 ml) FSO_3H mit $0{,}339 \times 10^{-3}$ Mole (0,0246 ml) SbF_5 gemischt. Dazu wurden bei minus 78°C (Trockeneis-Aceton-Kältebad) aus der Bombe 0,45 ml SO_2ClF aufkondensiert.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum aus Säuremischung und Methylenchlorid zeigte nur die Protonensignale von CH_2Cl_2 und FSO_3H (minus 5 ppm relativ zu CH_2Cl_2).

Herstellung der Kationenlösung: 50 mg ($0{,}154 \times 10^{-3}$ Mol) cis-8a wurden in 1 ml Methylenchlorid gelöst, auf minus 78°C abgekühlt und unter Stickstoffatmosphäre und Wasserausschluß zu 0,5 ml der hergestellten Säuremischung zugetropft. Die entstandene homogene tiefrote Lösung wurde sofort im 100MHz-NMR-Spektrometer vermessen.

7.3.2 Abfangreaktion

Die Lösung des Kations, hergestellt aus 200 mg cis - 8a in CH_2Cl_2 und 2 ml der Säurelösung aus FSO_3H-SbF_5-SO_2ClF bei minus 80°C, wurde tropfenweise zu einer stark gerührten Suspension von Natriumcarbonat in Methanol gegeben. Die vorher intensiv rote Kationenlösung entfärbte sich dabei sofort. Die resultierende Lösung wurde langsam auf minus 20°C erwärmt und auf Eis gegossen. Es wurde mit Aether extrahiert und mit verdünnter Salzsäure, Natriumbicarbonat und Wasser gewaschen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels verblieb ein kristalliner Rückstand. Umkristallisation aus Aether-Pentan ergab Triphenylbenzol vom Schmp. 174°C. Ausbeute 40%.

cis-8a konnte im Reaktionsprodukt nicht mehr nachgewiesen werden.

Identifizierung: NMR-und Massenspektren, Dünnschichtchromatographie.

7.3.3 Konfigurationsermittlung mit $Eu(fod)_3$

Es wurden 30 mg 8a vom Schmp. 115° oder 146° in 2 ml $CDCl_3$ gelöst. Nach Zugabe von steigenden Mengen (20 - 40 mg) $Eu(fod)_3$ (Europium-Chelat-Komplex des Heptafluor-dimethyl-octandions-(2.4)) werden jedesmal die δ-Werte der Protonensignale der beiden Isomere im 100 MHz-NMR-Spektrometer gemessen.

7.4 Leitfähigkeitsmessungen

Substanzen: Für die Leitfähigkeitsmessungen wurden Chloroform (Uvasol für die Spektroskopie) und Bortrifluoridätherat $BF_3(C_2H_5)_2O$ (Gehalt an BF_3 maximal 45%, Chlorid 0,001%, Sulfat 0,0005%, Stickstoff 0,0005%) der Firma Merck verwandt. cis-1.3.5-Triphenyl-Bicyclo(3.1.0)hexanol-(3) wurde in analysenreiner Form eingesetzt.

Meßapparatur: Der Leitfähigkeitsmesser vom Typ LBR der Firma WTW, Weilheim/Oberbayern arbeitete mit einer Wheatstone'schen Brücke bei 50 Hz und einem magischen Fächer (EM 71) als Nullindikator. Die Meßgenauigkeit im Bereich von 1Ω bis 1MΩ betrug ± 1%.
Bei der benutzten Leitfähigkeitszelle handelte es sich um eine Eintauch-Meßzelle (Typ LTA der Firma WTW) mit Platin-Platinmohr-Elektroden. Die Zellenkonstante C wurde mit n/100-KCl-Lösung ($\varkappa_{KCl}^{24°} = 0{,}001359\ \Omega^{-1}cm^{-1}$) nach $C = \varkappa_{KCl} \cdot R$ bestimmt, wobei die Leitfähigkeit des destillierten Wassers von ca. $1 \times 10^{-5}\Omega^{-1}cm^{-1}$ addiert wurde. Für die Zellenkonstante ergab sich der Wert $C = 0{,}680\ cm^{-1}$.

Tab. 12 Leitfähigkeitsmessung an cis-8a in Bortrifluoridätherat-Chloroform

c_{ROH} (Mol/l)	$R_x \cdot 10^4$ [Ω]	$\varkappa'' \cdot 10^5$ [$\Omega^{-1}cm^{-1}$]	$\varkappa' \cdot 10^5$ [$\Omega^{-1}cm^{-1}$]	$\varkappa = \varkappa'' - \varkappa'$ [$\Omega^{-1}cm^{-1}$]
3×10^{-1}	1,22	5,58	2,36	3,22
1×10^{-1}	1,42	4,78	2,35	2,43
7×10^{-1}	1,47	4,63	2,56	2,07
5×10^{-2}	1,60	4,25	2,59	1,66
3×10^{-2}	1,98	3,43	2,46	0,97
1×10^{-2}	2,30	2,96	2,49	0,47
8×10^{-3}	2,62	2,61	2,24	0,37
5×10^{-3}	2,48	2,74	2,23	0,51
3×10^{-3}	2,27	3,02	2,57	0,45
1×10^{-3}	2,73	2,49	2,23	0,26
5×10^{-4}	2,77	2,46	2,21	0,25

c_{ROH}: Molare Konzentration von cis-8a
R_x : Gemessene Widerstände der Lösung von cis-8a in $CHCl_3$-$BF_3(C_2H_5)_2O$
$\varkappa''$: Leitfähigkeit von cis-8a in $CHCl_3$-$BF_3(C_2H_5)_2O$
$\varkappa'$: Leitfähigkeit des Systems $CHCl_3$-$BF_3(C_2H_5)_2O$

Meßvorgang: In je 10 ml der Mischung aus Chloroform und Bortrifluoridätherat im Verhältnis 9:1 (Konzentration an BF_3: $c_S = 5 \times 10^{-1}$ Mol/l) wurden die entsprechenden molaren Mengen an cis-8a gelöst, die Widerstände R_x dieser Lösungen mit dem Leitfähigkeitsmesser bestimmt und nach $\varkappa'' = \frac{C}{R_x}$ die Leitfähigkeiten errechnet. Die Messung erfolgte bei 24°C und unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit. Die zuvor bestimmte Eigenleitfähigkeit $\varkappa'$ des Lösungsmittelsystems wurde von $\varkappa''$ abgezogen (vgl. Tab.12).

8 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden p-methyl-,p-phenyl-und p-trifluormethylsubstituierte 1.3.5-Triphenyl-Bicyclo(3.1.0)-hexanole-(3) synthetisiert. Sämtliche Carbinole wurden isomerenrein dargestellt.
Ebenso konnten vom bisher nur als Isomerengemisch bekannten 1.3.5-Triphenyl-Bicyclo(3.1.0)hexanol-(3) die cis- und trans-Isomere gewonnen werden.
Mit dem paramagnetischen Lanthanidenkomplex $Eu(fod)_3$ in Verbindung mit der ^{1}H-NMR-Spektroskopie gelang für die beiden isolierten isomeren 1.3.5-Triphenyl-Bicyclo(3.1.0)hexanole-(3) eine eindeutige Zuordnung zur cis- und trans-Konfiguration. Daraus ergab sich die Möglichkeit, für die übrigen synthetisierten 1.3.5-triarylierten Bicyclo(3.1.0)hexanole-(3) die Konfiguration aus ^{1}H-NMR-Daten indirekt zu bestimmen. Sie erwiesen sich als cis-konfiguriert.

Die ^{1}H-NMR-Spektren der Lösungen von cis-1.3.5-Triphenyl-Bicyclo(3.1.0)hexanol-(3) in FSO_3H-SbF_5-SO_2ClF wurden bis minus 136°C aufgenommen. Die Spektren zeigten keine Temperaturabhängigkeit, wie sie für ein "Entartetes Carbokation" charakteristisch wäre. Bei dem beobachteten Carbokation handelt es sich daher mit großer Wahrscheinlichkeit um das nichtklassische 1.3.5-Triphenyl-Trishomocyclopropenyl-Kation (1.3.5-Triphenyl-Triscyclohexonium Ion).
Ein "Entartetes Carbokation" liegt nur dann vor, wenn die Geschwindigkeitskonstante k der im Gleichgewicht befindlichen klassischen Bicyclohexenium Ionen bei minus 100°C wesentlich größer als 200 sec^{-1} ist.

Die Elektronenspektren der mono-,di- oder tri-p-substituierten 1.3.5-Triphenyl-Bicyclo(3.1.0)hexanole -(3) in Lewis- oder starken Protonensäuren zeigen den Triarylmethyl- und Triarylcyclopropenyl-Kationen analoge Absorptionen.

Es werden weiterhin identische Λ_{max}-Werte erhalten, wenn man von 1.3.5-triarylierten Bicyclo(3.1.0)hexanolen ausgeht, die in verschiedenen Positionen gleichartig substituiert sind. Die Elektronenspektren lassen daher eine Delokalisation der 1.5-Cyclopropanbindung erkennen, die auf das Vorliegen nichtklassischer Carbonium Ionen (oder "Entarteter Carbokationen") hinweist.
Die Elektronenspektren zeigen ferner den stabilisierenden Einfluß von Elektronendonatoren auf die vorliegenden Carbokationen.

Im Gegensatz zum unsubstituierten nichtklassischen THC-Kation, das unter Solvolysebedingungen beobachtet wurde, wird das 1.3.5-Triphenyl-THC-Kation unter den hier vorliegenden stabilisierenden Bedingungen sowohl vom cis- als auch vom trans-Isomeren gebildet.

Leitfähigkeitsmessungen an Lösungen des cis-1.3.5-Triphenyl-Bicyclo(3.1.0)hexanols-(3) in Bortrifluoridätherat-Chloroform ergaben eine Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit $\varkappa$. Für die hier vorliegende Umsetzung einer Carbinolbase mit einer Lewissäure wurde eine Gleichung abgeleitet, die den Zusammenhang von gemessener spezifischer Leitfähigkeit und der Dissoziationskonstanten K_{Diss} beschreibt. Sie gestattete eine angenäherte Bestimmung der K_{Diss}. Die K_{Diss} liegt etwa in der Größenordnung, wie sie für Triphenylmethyl-bzw. Triphenylcyclopropenyl-Kationen gemessen wurde.

9 Literaturverzeichnis

(1) D.BETHELL, V.GOLD:"Carbonium Ions", Academic Press, London, New York 1967, S.12 ff. u. S.79

(2) P.D.BARTLETT:"Nonclassical Ions", W.A.Benjamin, Inc. New York 1965

(3) G.OLAH, J.Amer.chem.Soc. 94, 808 (1972)

(4) G.OLAH et al., J.Amer.chem.Soc. 92, 7231 (1970)

(5) G.OLAH, J.Amer.chem.Soc. 94, 2529 (1972)

(6) C.NORDLING, Ang.Ch. 84, 144 (1972)

(7) S.D.WORLEY, Chem.Reviews 71, 295 (1971)

(8) G.OLAH et al., J.Amer.chem.Soc. 92, 4627 (1970)

(9) S.WINSTEIN et al., J.Amer.chem.Soc. 71, 2953 (1949)

(10) R.E.LEONE, P.v.R.SCHLEYER, Ang.Ch. 82, 889 (1970)

(11) S.WINSTEIN, J.SONNENBERG, J.Amer.chem.Soc. 83, 3235 u. 3248 (1961)

(12) S.WINSTEIN et al., Tetrahedron, Suppl. 8 (II), 621 (1966) u. dort zit. Literatur

(13) S.WINSTEIN, Aromaticity, Internat. Symp. in Sheffield The Chem.Soc.London, Special Publ.Nr. 21, S.16

(14) H.KUCZYNSKI et al., Roczniki Chemii, Ann.Soc.chim. Polonorum 42, 1277 (1968), 43, 229 (1969), 41, 927 (1967)

(15) E.J.COREY, H.UDA, J.Amer.chem.Soc. 85, 1788 (1963)

(16) R.M.COATES, J.L.KIRKPATRICK, J.Amer.chem.Soc. 92, 4883 (1970)

(17) W.BROSER, D.RAHN, Chem.Ber. 100,3472 (1967)

(18) F.R.JAPP, J.KNOX, J.chem.Soc. 87, 673 (1905)

(19) W.KIRMSE: "Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge", Verlag Chemie, Weinheim 1969, S.92

(20) H.E.SIMMONS, R.D.SMITH, J.Amer.chem.Soc. 81, 4256 (1959)

(21) R.S.SHANK, H.SHECHTER, J.org.Chem. 24, 1825 (1959)

(22) G.I.POSS et al., J.Amer.chem.Soc. 75, 422 (1953)

(23) R.E.RONDEAU, R.E.SIEVERS, J.Amer.chem.Soc. 93, 1522 (1971)

(24) Veröffentlichung in Vorbereitung: D.ROTH, D.REWICKI, H.DAHLEY, W.BROSER, Tetrahedron Letters 1972

(25) G.OLAH, Science 168, 1298 (1970)

(26) R.J.GILLESPIE, T.E.PEEL, "Supersäure-Systeme" in Adv. Phys. Org. Chem. 9, 1 ff. (1971)

(27) A.COMMEYRAS, G.OLAH, J.Amer.chem.Soc. 91, 2929 (1969)

(28) H.BOSSHARD et al., Helv.Chim.Acta 53, 1271 (1970)

(29) H.S.GUTOWSKY, C.H.HOLM, J.chem.Physics 25, 1228 (1950)

(30) TH.CLERC, E.PRETSCH :"Kernresonanzspektroskopie" Akad.Verlagsgesell., Frankfurt 1970, S.145

(31) R.F.CHILDS, S.WINSTEIN, J.Amer.chem.Soc. 90, 7146 (1968)

(32) G.D.SARGENT, Quart.Rev.chem.Soc. 20, S.367 ff. (1966)

(33) M.BROCKT, Dissertation Freie Universität Berlin 1969, Math.Nat.Fakultät

(34) G.OLAH, P.v.R.SCHLEYER: "Carbonium Ions" Vol. I, II J.Wiley, New York 1970

(35) R.GRINTER, S.F.MASON, Trans.Faraday Soc. 60, 264 (1964)

(36) M.J.S.DEWAR, A.P.MARCHANT, Ann.Rev.of Phys.Chem. 16, 321 (1965)

(37) J.J.BURKE, P.C.LAUTERBUR, J.Amer.chem.Soc. 86, 1870(1964)

(38) S.WINSTEIN, M.SIMONETTA, J.Amer.chem.Soc. 76, 18 (1954)

Diese Arbeit entstand unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. W. Broser am Lehrstuhl für Theoretische Organische Chemie des Instituts für Organische Chemie der Freien Universität Berlin.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Broser, danke ich für die Ueberlassung des Themas, die wertvollen Hinweise im Verlauf der Arbeit und die mir großzügig zur Verfügung gestellten Mittel.

Herrn Dipl. Chemiker D. Roth und Herrn Prof. Dr. D. Rewicki danke ich herzlich für die Aufnahme der ^{1}H-NMR-Tieftemperaturspektren sowie Herrn D. Roth für die Aufnahme und Hilfe bei der Diskussion der ^{1}H-NMR-Spektren zur Konfigurationsermittlung.

Lebenslauf

Am 30.4.39 wurde ich als Sohn des Landwirtes Fritz Dahley und seiner Ehefrau Anna, geb. Urban, in Burg (Spreewald) geboren.

Die Prüfung der Mittleren Reife bestand ich im Jahre 1955 und 1957 legte ich die Reifeprüfung in Cottbus ab.

Von 1958 bis 1960 studierte ich an der Technischen Hochschule Dresden an der Fakultät für Ingenieurökonomie die Fachrichtung Chemie.

1961 begann ich an der Freien Universität Berlin mit dem Chemiestudium, wo ich im Frühjahr 1968 das Diplomexamen mit der Note 'sehr gut' ablegte. Anschließend begann ich mit der vorliegenden Arbeit.

Seit April 1970 bin ich als Wissenschaftlicher Assistent am Institut für Organische Chemie tätig.

Druck:
Der Präsident der Freien Universität Berlin
- Universitätsdruckerei -
1 Berlin 41, Kelchstraße 31